

Br/88
12



АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ И ХИМИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

РИГА 1987

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Научно-исследовательский институт физики твердого тела

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ И ХИМИИ СЕМИПРОВОДНИКОВ

Сборник научных трудов

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1987

18/188
121
УДК 537.226.33

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ И ХИМИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ:

Сборник научных трудов. - Рига: Латв.гос.ун-т им.П.Стучки.
1987. -179 с.

В 12 статьях публикуются результаты, полученные в основном в отделе физики сегнетоэлектриков НИИФТ ЛГУ им.П.Стучки при изучении широкого круга вопросов из области технологии получения сегнетоэлектрической керамики, при анализе ее диэлектрических, упругих, оптических и электрооптических свойств, а также при определении влияния облучения на физические свойства, в частности на характер сегнетоэлектрического фазового перехода. Сборник содержит информацию о применении таких современных методов научного исследования, как, например, генерация второй оптической гармоники, нейтронно-активационный анализ, сканирующая Фурье-интерферометрия и др. Публикуемый материал отражает комплексный подход к исследованию сегнетоэлектрических материалов, что способствует теоретическому пониманию процессов, происходящих в твердом теле, и внедрению изучаемых материалов в народное хозяйство.

Сборник предназначен для специалистов в области физических и химических исследований и использования сегнетоэлектриков, а также для аспирантов, студентов старших курсов, специализирующихся по физике твердого тела.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ю.Звиргзэс, А.Круминь, М.Озолиньш (отв.ред.), Л.Шебанов, А.Штернберг.

Печатается по решению Издательского совета
ЛГУ им. П.Стучки

А 20403-129у 63.821704060000
ВБ12(11)-87

С

Латвийский
государственный
университет
им. П.Стучки,
1987

LVU ZINĀTNISKĀ
BIBLIOTĒKA

11-10-88

В в е д е н и е

Объектом исследований, проводимых в НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки являются монокристаллические и поликристаллические сегнетоэлектрики со структурой перовскита ABO_3 . Изучение свойств одного из основных классов сегнетоэлектриков дает ценную информацию как для фундаментальной науки, так и для решения ряда прикладных задач, например, по созданию элементов для электрооптики и нелинейной оптики пиродетекторов и электромеханических преобразователей. Научно-исследовательская работа ведется в рамках соответствующих всесоюзных научно-технических программ и республиканской научно-технической программы 23 000 000.

В сборнике представлены и анализируются результаты изучения сегнетоэлектрических материалов с различной степенью разупорядоченности структуры. Рассматриваются причины возникновения разупорядочения структуры, вызванного, в частности, неидеальным пространственным распределением ионов одной подрешетки, дополнительным легированием, созданием дефектов при помощи термической обработки или ионизирующего излучения. Раскрываются физические свойства, чувствительные к разупорядоченности, особенности ФП в разупорядоченных сегнетоэлектрических материалах.

Ряд авторов (Э.Х. Биркс, К.Я. Горман, Л.А. Шебанов), применив рентгеноструктурные, диэлектрические и электрокалорические методы, исследовали образование в свинецсодержащих перовскитах локального полярного состояния при температуре, превышающей температуру сегнетоэлектрического фазового перехода. На основе полученных результатов установлено, что в стехиометрическом твердом растворе $Pb(B_{0,5}^{3+}V_{0,5}^{5+})O_3$ при замещении иона свинца двухвалентным ионом другого радиуса существенно меняется характер пикета диэлектрического гистерезиса в области фазового перехода.

Эффекты разупорядочения наблюдаются и в прозрачной сегнетокерамике ЦТСН: при определенных концентрациях лантана и в определенном интервале температур возможно обратимое или

необратимое индуцирование полярной фазы внешним воздействием, о чем сообщается в работе М.П.Озолиньша и Х.Арндта, Р.Грау. Показано влияние индуцирования полярной фазы на диэлектрические, механические и оптические свойства изучаемого материала. М.Э.Кните в своей работе подробно изучил влияние индуцирования полярной фазы на оптические и электрооптические свойства в инфракрасной области спектра. Установлено, что существенное уменьшение светорассеяния индуцированными полярными областями при увеличении длины волны света позволяет на основе керамики ЦТСН создать модуляторы света для СО-лазеров с малыми размерами и низкими значениями управляющих напряжений. В качестве иллюстративного материала, непосредственно подтверждающего выводы предыдущих работ, служат приводимые в статье А.Плауде снимки доменной структуры сегнетокерамики с различной предысторией.

Ряд работ посвящен оптическим и диэлектрическим свойствам сегнетоэлектрических материалов в условиях искусственного наведения дефектов путем термической обработки (В.И.Димза и др.) и воздействия ионизирующего излучения (А.Н.Рубулис и др.). Обсуждается микроскопическая природа происходящих процессов. Исследования позволяют судить о радиационной стойкости материалов.

Получение новых сегнетоэлектрических материалов с эффективно управляемыми свойствами, в том числе прозрачных, увеличение их стойкости к нежелательным внешним воздействиям, разработка устройств на основе этих материалов - такова цель и ожидаемый результат проводимых исследовательских работ.

Три статьи, написанные в соавторстве в учеными Университета Мартина Лютера (г.Галле, ГДР) и Института физики Карлова университета и Института физики АН ЧССР (г.Прага, ЧССР) - это результат совместной научно-исследовательской деятельности ученых в рамках межвузовских договоров о сотрудничестве.

ДИФРАКЦИЯ МОНОХРОМАТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ
НА СФЕРЕ С КВАДРАТИЧНОЙ НЕЛИНЕЙНОСТЬЮ

Э.Э.Клотиньш

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Предлагается методика расчета дифракции электромагнитных волн на диэлектрически анизотропной сфере с квадратичной нелинейностью в борновском приближении. Используются интегральное преобразование Фурье, теорема эквивалентности и мультипольное разложение. Полученные выражения для комплексной амплитуды поля основной частоты и второй оптической гармоники имеют вид разложений с коэффициентами, определяемыми из бесконечной системы линейных уравнений. Численный расчет в случае одноосной анизотропии сведен к последовательности поверхностных интегралов для поля основной частоты и объемных — для поля второй оптической гармоники. Полученный результат является обобщением теории Ми и находит применение при исследовании и практическом использовании нелинейной дифракции на мелких сегнетоэлектрических частицах.

В в е д е н и е

Основу теоретического описания оптических явлений в мелкодисперсных средах составляют решения граничных задач электродинамики для индивидуальной частицы с последующим определением взаимодействия света с ансамблем частиц. Классические результаты в решении граничных задач получены для однородных изотропных сфер методом суперпозиции электрических и магнитных волн [1] и для слабо анизотропных сфер методом интегральных уравнений [2]. Менее строгими являются результаты расчета генерации второй оптической гармоники в кристаллических порошках [3,4], основанные, по существу, на представлениях геометрической оптики. Последовательная нелинейная теория известна только для одномерных объектов [5,6].

В настоящей работе предлагается методика решения граничной задачи феноменологической электродинамики для анизотропной сферы с квадратичной нелинейностью в борновском приближении. Прикладным аспектом работы является использование нелинейной дифракции на мелких сегнетоэлектрических частицах размером в несколько длин волн. В этом случае поле основной частоты можно рассматривать как заданное, что позволяет решить задачу путем расщепления волновых уравнений для поля основного излучения и поля второй оптической гармоники, и последовательно определить поле основной частоты внутри сферы, созданное источниками вне сферы и поле второй оптической гармоники вне сферы, созданное источником внутри сферы. Решение волновых уравнений производится методом интегральных преобразований Фурье. При этом источник поля заменен эквивалентным поверхностным током $\vec{J} = [\vec{N}, \vec{n}]$, где \vec{N} - комплексная амплитуда напряженности магнитного поля на поверхности сферы. Замена действительных источников поля эквивалентными поверхностными токами возможна также и в случае анизотропной среды, если тензор диэлектрической проницаемости симметричен. Падающее и отраженное поля основной частоты вне сферы и преломленное поле внутри сферы связаны условиями равенства тангенциальных компонент электрического и магнитного полей. Схема расчета, который представляет собой мультипольное разложение, заключается в следующем. Решение неоднородного волнового уравнения для поля основной частоты ищется в виде разложения Фурье для комплексных амплитуд электрического поля. Это разложение является функцией неизвестного эквивалентного поверхностного тока $\vec{J} = [\vec{N}, \vec{n}]$, т.е. тангенциальной составляющей магнитного поля на поверхности сферы. Комплексные амплитуды электрических полей связаны условием равенства их тангенциальных компонент на поверхности сферы:

$$E_{\theta}^n + E_{\theta}^0 = E_{\theta} ; \quad (1)$$

$$E_{\varphi}^n + E_{\varphi}^0 = E_{\varphi} . \quad (2)$$

Разложение составляющих комплексной амплитуды в ряды по сферическим функциям и приравнивание членов с одинаковыми индексами сводит задачу определения коэффициентов разложения к решению системы линейных алгебраических уравнений. Для разрешимости системы следует ввести граничные условия также для тангенциальных составляющих магнитного поля:

$$-i\omega\mu_0 H_\theta^n + \operatorname{rot}_\theta \bar{E}^0 = \operatorname{rot}_\theta \bar{E}; \quad (3)$$

$$-i\omega\mu_0 H_\varphi^n + \operatorname{rot}_\varphi \bar{E}^0 = \operatorname{rot}_\varphi \bar{E}. \quad (4)$$

В результате имеются четыре уравнения относительно четырех неизвестных коэффициентов разложения, по значениям которых следует определить эквивалентные токи. Для этого последние также разлагаются в ряды по сферическим функциям, что позволяет построить бесконечную систему неоднородных линейных уравнений с коэффициентами, в общем виде равными поверхностному интегралу произведения сферических функций. Расчет поля второй оптической гармоники отличается тем, что его источник задан решением неоднородного волнового уравнения, т.е. интегрированием поля основной частоты по объему сферы.

Данная схема расчета в технической реализации приводит к многократным интегралам комплексных функций действительных аргументов, аналитической формой которых являются многократные ряды по сферическим функциям Лежандра. Физически это объясняется тем, что плоские электромагнитные волны в анизотропной среде распространяются в виде ортогональных нормальных мод, но для удовлетворения граничным условиям электродинамики необходимо пользоваться представлением о радиальных волнах, модулированных по меридиальному и азимутальному углам.

Рассмотрение уравнений Максвелла для комплексных амплитуд:

$$\operatorname{rot} \vec{H} = -i\omega \vec{D} + \vec{j}; \quad (5)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = i\omega \vec{B}, \quad (6)$$

где $\vec{E}, \vec{H}, \vec{D}, \vec{B}, \vec{j}$ - комплексные амплитуды векторов напряженности электрического и магнитного полей и векторов электрической и магнитной индукции и объемной плотности стороннего электрического тока, позволяет установить ограничения на тензор диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}$, при которых можно пользоваться теоремой эквивалентности. Пусть, кроме поля \vec{E}, \vec{H} , возбуждаемого током \vec{j} , в той же среде задано другое распределение стороннего тока \vec{j}' . Поле \vec{E}', \vec{H}' , возбуждаемое этим током, тоже удовлетворяет уравнениям (5), (6). Разность уравнений, получаемых после скалярного произведения (5) на \vec{E}' и (6) для $\vec{E}' \vec{B}'$ на \vec{H} , равна

$$-\operatorname{div} [\vec{E}', \vec{H}] = i\omega \vec{D} \vec{E}' + \vec{j} \vec{E}' - i\omega \vec{B}' \vec{H}. \quad (7)$$

Аналогично разность уравнений, получаемых после скалярного произведения (6) на \vec{H}' и (5) для $\vec{E}' \vec{H}'$ на \vec{E} равна

$$\operatorname{div} [\vec{E}, \vec{H}'] = i\omega \vec{B} \vec{H}' + i\omega \vec{D} \vec{E} - \vec{j} \vec{E}. \quad (8)$$

При сложении (7) и (8) получается выражение леммы Лоренца с дополнительным членом $\vec{D}' \vec{E} - \vec{D} \vec{E}'$:

$$\operatorname{div} [\vec{E} \vec{H}'] - \operatorname{div} [\vec{E}' \vec{H}] = i\omega (\vec{D}' \vec{E} - \vec{D} \vec{E}'). \quad (9)$$

Условием применимости теоремы эквивалентности, таким образом, является $\vec{D}' \vec{E} = \vec{D} \vec{E}'$, которое выполняется, если тензор диэлектрической проницаемости симметричен. Симметрия тензора, разумеется, не нарушается при учете нелинейности.

Волновое уравнение, получаемое в результате стандартных преобразований уравнений Максвелла, для электрического поля имеет вид (в СИ)

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot}_i \vec{E} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\mu_0 \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \mu_0 \epsilon_0 \chi_{ijk} E_j E_k) = -\frac{\partial}{\partial t} \mu_0 j_i, \quad (10)$$

где \vec{j} - вектор объемной плотности стороннего тока, χ_{ijk} - тензор квадратичной диэлектрической восприимчивости, остальные обозначения общепринятые. Стационарные решения (10) ищутся введением комплексных амплитуд для векторов электрического поля \vec{E} и стороннего тока \vec{j} :

$$\bar{E} = \frac{1}{2} [(\dot{E}^{(1)} e^{-i\omega t} + \text{к.с.}) + (\dot{E}^{(2)} e^{-i2\omega t} + \text{к.с.})] \quad (II)$$

$$\bar{J} = \frac{1}{2} [(\dot{J}^{(1)} e^{-i\omega t} + \text{к.с.}) + (\dot{J}^{(2)} e^{-i2\omega t} + \text{к.с.})] \quad (I2)$$

В (II) предполагается, что волновые взаимодействия происходят при сильной дисперсии среды и можно учесть только монохроматические компоненты электромагнитных волн основной частоты ω и второй оптической гармоники 2ω . В (I2) учтено, что поля основной частоты возбуждает монохроматический источник вне сферы. Физическим источником поля второй оптической гармоники внутри сферы является нелинейное взаимодействие волн, однако для поля второй оптической гармоники вне сферы приходится вводить собственный источник $\bar{J}^{(2)}$. Подстановка (II), (I2) в (I0) приводит к связанным волновым уравнениям для поля основной частоты и поля второй оптической гармоники:

$$\begin{aligned} \text{rot rot}_i \dot{E}^{(1)} - k_0^{(2n)} \epsilon_{ij}^{(1)} \dot{E}_j^{(1)} &= \frac{1}{2} k_0^{(2n)} \chi_{ijk}^{(2)} (\dot{E}_j^{(1)*} \dot{E}_k^{(2)} + \dot{E}_k^{(2)*} \dot{E}_j^{(1)}) - i\omega \mu_0 j_i^{(1)}; \\ \text{rot rot}_i \dot{E}^{(2)} - k_0^{(2n)} \epsilon_{ij}^{(2)} \dot{E}_j^{(2)} &= \frac{1}{2} k_0^{(2n)} \chi_{ijk}^{(2)} \dot{E}_j^{(1)} \dot{E}_k^{(1)} + i2\omega \mu_0 j_i^{(2)}, \end{aligned} \quad (I3)$$

где $k_0^{(p)} = p\omega \sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$ - волновые числа для свободного пространства. Выражение (I4) - это уравнение пространственного осциллятора, колеблющегося под воздействием силы, пропорциональной $\dot{E}_i \dot{E}_k$. Наиболее эффективное возбуждение осциллятора произойдет при определенных значениях пространственного периода изменения комплексных амплитуд, которые в конечном счете определяются значениям компонент тензоров диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}^{(1)}$, $\hat{\epsilon}^{(2)}$. Решение системы нелинейных уравнений (I3) в общем случае должно основываться на принципе сохранения энергии. Применительно к нашей задаче баланс энергии таков, что при расчете поля основной частоты перекачкой его энергии на поле второй оптической гармоники можно пренебречь. Система уравнений (I3) при этом расщепляется на два линейных уравнения, решаемых итерациями

$$\text{rot rot}_i \dot{E}_n^{(1)} - k_0^{(2n)} \epsilon_{ij}^{(1)} \dot{E}_j^{(1)} = \frac{1}{2} k_0^{(2n)} \chi_{ijk}^{(2)} (\dot{E}_{j(n-1)}^{(1)*} \dot{E}_{k(n-1)}^{(2)} + \dot{E}_{k(n-1)}^{(2)*} \dot{E}_{j(n-1)}^{(1)}) - i\omega \mu_0 j_{i(n)}^{(1)}; \quad (I4)$$

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot}_i E_n^{(2)} k_0^{(2)} \epsilon_{ij}^{(2)} E_j^{(2)} = \frac{1}{2} k_0^{(2)} \chi_{ijk} E_{j(n)}^{(1)} E_{k(n)}^{(1)} + i 2 \omega \mu_0 j_{i(n)}^{(2)}, \quad (15)$$

где $n = 1, 2, \dots$, $E_{i(0)} = 0$, а точки над комплексными амплитудами для простоты опущены. Ключевыми моментами при решении уравнений (14), (15) являются, во-первых, расчет отраженного и преломленного полей при $n = 0$, т.е. полей основной частоты, возбуждаемых падающим излучением. Во-вторых, расчет поля второй оптической гармоники $E^{(2)}$ внутри сферы и излучаемого через ее поверхность.

Решение волновых уравнений

Для расчета отраженного и преломленного полей основной частоты при $n = 1$ волновое уравнение (14) преобразуется в систему скалярных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_2}{\partial x_1 \partial x_2} - \frac{\partial^2 E_1}{\partial x_2^2} - \frac{\partial^2 E_1}{\partial x_3^2} + \frac{\partial^2 E_3}{\partial x_1 \partial x_3} - k_0^2 \epsilon_{1j} E_j &= -i \omega \mu_0 j_1; \\ \frac{\partial^2 E_3}{\partial x_2 \partial x_3} - \frac{\partial^2 E_2}{\partial x_3^2} - \frac{\partial^2 E_2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 E_1}{\partial x_1 \partial x_2} - k_0^2 \epsilon_{2j} E_j &= -i \omega \mu_0 j_2; \\ \frac{\partial^2 E_1}{\partial x_1 \partial x_3} - \frac{\partial^2 E_3}{\partial x_1^2} - \frac{\partial^2 E_3}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 E_2}{\partial x_2 \partial x_3} - k_0^2 \epsilon_{3j} E_j &= -i \omega \mu_0 j_3, \end{aligned} \quad (16)$$

здесь x_i - декартовы координаты, $j = 1, 2, 3$. Решение (16) ищется в виде разложения Фурье

$$E_i(x, y, z) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^3} \iiint_{-\infty}^{\infty} g_i(x_1, x_2, x_3) e^{-i\vec{x}\vec{r}} d^3x, \quad (17)$$

где g_i - спектральные плотности комплексных амплитуд ($i = 1, 2, 3$). Стандартные преобразования [7] скалярных уравнений (16) приводят к разложению поля по плоским волнам

$$E_j = \frac{-i \omega \mu_0}{(2\pi)^3} \iiint_{-\infty}^{\infty} \beta_{jl} e^{-i\vec{x}\vec{r}} d^3x \iiint_{-\infty}^{\infty} j_l(x', y', z') e^{i\vec{x}'\vec{r}'} d^3r', \quad (18)$$

$$\text{где } \beta_{jl} = \frac{1}{\Delta} \delta_{jl}; \quad (19)$$

$$\begin{aligned}
 \gamma_{11} &= \chi_1^2 (\chi_1^2 + \chi_2^2 + \chi_3^2) - k_0^2 \chi_1^2 (\epsilon_{22} + \epsilon_{33}) - \chi_2^2 k_0^2 \epsilon_{22} - \chi_3^2 k_0^2 \epsilon_{33} + k_0^4 \epsilon_{22} \epsilon_{33}; \\
 \gamma_{12} &= \gamma_{21} = \chi_1 \chi_2 (\chi_1^2 + \chi_2^2 + \chi_3^2) - \chi_1 \chi_2 k_0^2 \epsilon_{22}; \\
 \gamma_{13} &= \gamma_{31} = \chi_1 \chi_3 (\chi_1^2 + \chi_2^2 + \chi_3^2) - \chi_1 \chi_3 k_0^2 \epsilon_{22}; \\
 \gamma_{22} &= \chi_2^2 (\chi_1^2 + \chi_2^2 + \chi_3^2) - \chi_1^2 k_0^2 \epsilon_{11} - \chi_2^2 k_0^2 (\epsilon_{11} + \epsilon_{33}) - \chi_3^2 k_0^2 \epsilon_{33} + k_0^4 \epsilon_{11} \epsilon_{33}; \\
 \gamma_{23} &= \gamma_{32} = \chi_2 \chi_3 (\chi_1^2 + \chi_2^2 + \chi_3^2) - \chi_2 \chi_3 k_0^2 \epsilon_{11}; \\
 \gamma_{33} &= \chi_3^2 (\chi_1^2 + \chi_2^2 + \chi_3^2) - \chi_1^2 k_0^2 \epsilon_{11} - \chi_2^2 k_0^2 \epsilon_{22} - \chi_3^2 k_0^2 (\epsilon_{22} + \epsilon_{11}) + k_0^4 \epsilon_{11} \epsilon_{22};
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta &= k^2 \{ \epsilon_{11} \chi_1^2 [k_0^2 (\epsilon_{22} + \epsilon_{33}) - \chi_1^2 - \chi_2^2 - \chi_3^2] + \epsilon_{22} \chi_2^2 [k_0^2 (\epsilon_{11} + \epsilon_{33}) - \chi_1^2 - \chi_2^2 - \chi_3^2] - \\
 &\quad - \epsilon_{33} \chi_3^2 [k_0^2 (\epsilon_{11} + \epsilon_{33}) - \chi_1^2 - \chi_2^2 - \chi_3^2] \} - k_0^6 \epsilon_{11} \epsilon_{22} \epsilon_{33}.
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

Выражение (17) представляет собой решение уравнений Максвелла в неограниченной анизотропной среде. Переход к сферическим координатам χ, ϑ, α в пространстве волновых чисел и r, θ, φ в физическом пространстве с использованием известных соотношений:

$$\begin{aligned}
 \chi_1 &= \chi \cos \alpha \sin \vartheta; & x &= r \cos \varphi \sin \theta; \\
 \chi_2 &= \chi \sin \alpha \sin \vartheta; & y &= r \sin \varphi \sin \theta; \\
 \chi_3 &= \chi \cos \vartheta; & z &= r \cos \theta
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

и замена сторонних токов эквивалентными поверхностными токами с последующим разложением по присоединенным функциям Лежандра $P_l^m(x)$:

$$\begin{aligned}
 j_r &= 0; \\
 j_\theta &= \frac{\delta(r' - r_0)}{r'^2} \sum_{k=0}^l \sum_{l=k}^k (-1)^l T_{kl} P_k^{(l)}(\cos \theta') e^{i l \varphi}; \\
 j_\varphi &= \frac{\delta(r' - r_0)}{r'^2} \sum_{k=0}^l \sum_{l=k}^k (-1)^l F_{kl} P_k^{(l)}(\cos \theta') e^{i l \varphi}
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

приводит к разложению поля по сферическим волнам;

$$\begin{pmatrix} E_r \\ E_\theta \\ E_\varphi \end{pmatrix} = d \cdot \frac{-i\omega\mu_0}{(2\pi)^3} \int_{\chi=0}^{\infty} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\alpha=0}^{2\pi} \beta_{jl}(\chi, \vartheta, \alpha) \sum_{k=0}^l \sum_{l=-k}^k (-1)^l \begin{pmatrix} T_{kl} t_{kl}^{12} + F_{kl} t_{kl}^{13} \\ T_{kl} t_{kl}^{22} + F_{kl} t_{kl}^{23} \\ T_{kl} t_{kl}^{32} \end{pmatrix} \times \quad (24)$$

$$\times e^{-i\chi r \cos \vartheta} \chi d\chi \sin \vartheta d\vartheta d\alpha,$$

где введены обозначения для матрицы перехода от декартовых составляющих вектора к сферическим в физическом пространстве d_{lj} и обратная матрица в пространстве источников c_{jl} :

$$d_{lj} = \begin{vmatrix} \sin \theta \cos \varphi & \sin \theta \sin \varphi & \cos \theta \\ \cos \theta \cos \varphi & \cos \theta \sin \varphi & \sin \theta \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \end{vmatrix}; \quad (25)$$

$$c_{jl} = \begin{vmatrix} \sin \theta' \cos \varphi' & \cos \theta' \cos \varphi' & -\sin \varphi' \\ \sin \theta' \sin \varphi' & \cos \theta' \sin \varphi' & \cos \varphi' \\ \cos \theta' & -\sin \theta' & 0 \end{vmatrix}. \quad (26)$$

Кроме того, использованы обозначения для углов между $\vec{\chi} \vec{r}$ и $\vec{\chi} \vec{r}'$ [7]:

$$\begin{aligned} \cos \gamma &= \cos \vartheta \cos \theta + \sin \vartheta \sin \theta \cos(\alpha - \varphi) \\ \cos \gamma' &= \cos \vartheta \cos \theta' + \sin \vartheta \sin \theta' \cos(\alpha - \varphi') \end{aligned} \quad (27)$$

и обозначение для интеграла по поверхности сферы:

$$t_{kl}^{ij} = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} c_{ij} P_k^{(l)}(\cos \theta') e^{i(l\varphi' + \chi r_0 \cos \gamma')} \sin \theta' d\theta' d\varphi'. \quad (28)$$

Свойства среды в (24) учитываются в выражениях коэффициентов матрицы β_{jl} , а граничные условия - в значениях коэффициентов разложения эквивалентных токов T_{kl} , F_{kl} . Интеграл (28) учитывает периодичность граничных условий по азимутальной координате и одинаков для разложений комплексных амплитуд (24) как внутри сферы, так и вне ее. Получение аналитических решений для комплексных амплитуд связано с вычислением многократных интегралов произведений рядов по сферическим функциям.

Для получения численных результатов также необходимо свести задачу к последовательному вычислению интегралов возможно меньшей кратности. Интегралы (28) $t_{kl}^{ij}(\chi, \vartheta, \alpha)$ вычисляются путем использования условия ортогональности для показательных функций и рекуррентных соотношений для присоединенных функций Лежандра. Например, в дипольном приближении $k = 0$, $l = 0$ имеем

$$t_{00}^{ij} = \int_{\vartheta'=0}^{\pi} \int_{\varphi'=0}^{2\pi} c_{ij} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \Psi_l(\chi r_0) \sum_{m=-l}^{m=l} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \vartheta) \times \quad (29)$$

$$\times P_l^m(\cos \vartheta') e^{im(\alpha - \varphi')} \sin \vartheta' d\vartheta' d\varphi'$$

и вместо сумм в подынтегральном выражении (24) стоит вектор с компонентами

$$T_{00} \frac{5}{8} \pi^2 \Psi_2(\chi r_0) P_2'(\cos \vartheta) \cos \alpha + F_{00} \frac{i3\pi^2}{2} \Psi_1(\chi r_0) P_1'(\cos \vartheta) \sin \alpha$$

$$- T_{00} \frac{5}{8} \pi^2 \Psi_2(\chi r_0) P_1'(\cos \vartheta) \sin \alpha - F_{00} \frac{i3\pi^2}{2} \Psi_1(\chi r_0) P_1'(\cos \vartheta) \sin \alpha \quad (30)$$

$$- T_{00} [\pi^2 \Psi_0(\chi r_0) + \frac{5\pi^2}{8} \Psi_2(\chi r_0) P_2(\cos \vartheta)]$$

Здесь $\Psi_l(\rho)$ — радиальная сферическая функция, связанная с функцией Бесселя соотношением $\Psi_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{n+1/2}(\rho)$, а сумма по l обрывается после второго ненулевого члена. Интегралы (24) по пространству волновых чисел существенно зависят от главных значений тензора диэлектрической проницаемости. Вне сферы, когда $\epsilon_{ij} = \delta_{ij} \epsilon$, из (20), (21) следует

$$\beta_{ij}^0 = \beta_{ji}^0 = \frac{-1}{k_0^2 \epsilon (\chi^2 - k_0^2 \epsilon)}$$

$$\left| \begin{array}{lll} \chi^2 \cos^2 \alpha \sin^2 \vartheta - k_0^2 \epsilon & \chi^2 \cos \alpha \sin \alpha \sin^2 \vartheta & \chi^2 \cos \alpha \sin \vartheta \cos \vartheta; \\ \chi^2 \sin^2 \alpha \sin^2 \vartheta - k_0^2 \epsilon; & & (31) \\ \chi^2 \sin \alpha \sin \vartheta \cos \vartheta & \chi^2 \cos^2 \vartheta - k_0^2 \epsilon. \end{array} \right.$$

Физически это означает, что скорость радиальных волн зависит от одного параметра и одинакова во всех направлениях. Внутри сферы с одноосной оптической анизотропией $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} \neq \epsilon_{33}$

коэффициенты матрицы $\beta_{ij} = \gamma_{ij} / \Delta$ имеют более сложный вид

$$\gamma_{11} = \chi^2 \cos^2 \alpha \sin^2 \vartheta - k_0^2 \varepsilon_{22} \chi^2 \sin^2 \vartheta - \chi^2 (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \vartheta) k_0^2 \varepsilon_{33} + k_0^4 \varepsilon_{22} \varepsilon_{33};$$

$$\gamma_{12} = \gamma_{21} = \chi^2 \cos \alpha \sin \alpha \sin^2 \vartheta (\chi^2 - k_0^2 \varepsilon_{22});$$

$$\gamma_{13} = \gamma_{31} = \chi^2 \cos \alpha \sin \vartheta \cos \vartheta (\chi^2 - k_0^2 \varepsilon_{22});$$

$$\gamma_{22} = \chi^4 \sin^2 \alpha \sin^2 \vartheta - \chi^2 k_0^2 \varepsilon_{11} \sin^2 \vartheta - \chi^2 (1 - \cos^2 \alpha \sin^2 \vartheta) k_0^2 \varepsilon_{33} + k_0^4 \varepsilon_{11} \varepsilon_{33}; \quad (32)$$

$$\gamma_{23} = \gamma_{32} = \chi^2 \sin \alpha \sin \vartheta \cos \vartheta (\chi^2 - k_0^2 \varepsilon_{11});$$

$$\gamma_{33} = \chi^4 \cos^2 \vartheta - k_0^2 \varepsilon_{11} \chi^2 \sin^2 \vartheta + k_0^4 \varepsilon_{11} \varepsilon_{33};$$

$$\Delta = k_0^2 \chi^2 (\varepsilon_{11} \sin^2 \vartheta + \varepsilon_{33} \cos^2 \vartheta) [k_0^2 (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33}) - \chi^2] - k_0^6 \varepsilon_{11}^2 \varepsilon_{33}.$$

Поскольку Δ не зависит от азимутального угла, ортогональность экспоненциальных функций сводит (24) к двукратному интегралу; его аналитическое выражение из-за громоздкости не приводится. Для удовлетворения граничным условиям (I), (2) составляющие комплексных амплитуд E_θ и E_φ падающего поля, а также отраженного и преломленного полей, определяемых из (24), разлагаются в ряды по сферическим функциям Лежандра

$$E_\theta(r_0, \theta, \varphi) = \sum_{j=0}^m \sum_{m=-j}^j (-1)^m \theta_{jm} P_j^{(m)}(\cos \theta) e^{im\varphi}; \quad (33)$$

$$E_\varphi(r_0, \theta, \varphi) = \sum_{j=0}^m \sum_{m=-j}^j (-1)^m \psi_{jm} P_j^{(m)}(\cos \theta) e^{im\varphi}; \quad (34)$$

$$\theta_{jm} = \theta_{j,-m}^* = \frac{2j+1}{4\pi} \frac{(j-m)!}{(j+m)!} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-im\varphi} \int_0^\pi E_\theta(r_0, \theta, \varphi) (-1)^m P_j^{(m)}(\cos \theta) \sin \theta d\theta; \quad (35)$$

$$\psi_{jm} = \psi_{j,-m}^* = \frac{2j+1}{4\pi} \frac{(j-m)!}{(j+m)!} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-im\varphi} \int_0^\pi E_\varphi(r, \theta, \varphi) (-1)^m P_j^{(m)}(\cos \theta) \sin \theta d\theta. \quad (36)$$

Искомая система алгебраических уравнений для определения четырех групп коэффициентов разложения эквивалентных токов T_{kl}^0, F_{kl}^0 для отраженного поля и T_{kl}, F_{kl} для поля внутри сферы получается из граничных условий для электрического и магнитного полей (I)-(4). При этом выражение для комплексной амплитуды магнитного поля получается из (I8) с использованием соотношений $H_1 = \frac{1}{i\omega\mu_0} \operatorname{rot}_1 E$. Оно имеет вид

$$\begin{pmatrix} H_r \\ H_\theta \\ H_\varphi \end{pmatrix} = \frac{-i d_{ij}}{(2\pi)} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \beta'_{jl} \sum_{k=0}^l \sum_{l=-k}^k (-1)^l \begin{pmatrix} T_{kl} t_{kl}^{12} + F_{kl} t_{kl}^{13} \\ T_{kl} t_{kl}^{22} + F_{kl} t_{kl}^{23} \\ T_{kl} t_{kl}^{32} \end{pmatrix} e^{-i\chi r \cos \vartheta} \times \quad (37)$$

$$\times \chi^2 d\chi \sin \vartheta d\vartheta d\alpha,$$

где матрица β'_{jl} имеет следующие коэффициенты

$$\begin{aligned} \beta'_{11} &= \beta_{13} \sin \alpha \sin \vartheta - \beta_{12} \cos \vartheta; \\ \beta'_{12} &= \beta_{11} \cos \vartheta - \beta_{13} \cos \alpha \sin \vartheta; \\ \beta'_{13} &= \beta_{12} \cos \alpha \sin \vartheta - \beta_{11} \sin \alpha \sin \vartheta; \\ \beta'_{21} &= \beta_{23} \sin \alpha \sin \vartheta - \beta_{22} \cos \vartheta; \\ \beta'_{22} &= \beta_{12} \cos \vartheta - \beta_{23} \cos \alpha \sin \vartheta; \\ \beta'_{23} &= \beta_{22} \cos \alpha \sin \vartheta - \beta_{12} \sin \alpha \sin \vartheta; \\ \beta'_{31} &= \beta_{33} \sin \alpha \sin \vartheta - \beta_{23} \cos \vartheta; \\ \beta'_{32} &= \beta_{13} \cos \vartheta - \beta_{33} \cos \alpha \sin \vartheta; \\ \beta'_{33} &= \beta_{23} \cos \alpha \sin \vartheta - \beta_{13} \sin \alpha \sin \vartheta. \end{aligned} \quad (38)$$

Коэффициенты матриц электрического поля β и магнитного поля β' имеют четыре особые точки по переменной χ , что соответствует двум модам электромагнитных волн внутри сферы. В результате при одноосной анизотропии расчет поля основной частоты сводится к последовательному вычислению двухкратных инте-

графов и решению систем линейных алгебраических уравнений. Расчет поля второй оптической гармоники сводится к введению эквивалентных поверхностных токов для поля, отраженного от поверхности сферы, и для поля, преломленного через ее поверхность. Эти поля определяются из выражений (24) и (37) при их умножении на -2 в соответствии с (16) и при соответствующем изменении констант среды в матрицах β , β' . Источник поля второй оптической гармоники расположен внутри сферы и его комплексные амплитуды определяются выражениями

$$\begin{pmatrix} E_r \\ E_\theta \\ E_\varphi \end{pmatrix} = \frac{k_0^{(2)2} d_{ij}}{(2\pi)^3} \int_{\chi=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\alpha=0}^{2\pi} \beta_{ji} e^{-i\chi r \cos \gamma} \chi^2 d\chi \sin \vartheta d\vartheta \int_{r'=0}^{\infty} \int_{\theta'=0}^{\pi} \int_{\varphi'=0}^{2\pi} \chi_{ijk} E_j^{(1)} E_k^{(1)} e^{i\chi r' \cos \gamma'} \chi' \times r'^2 dr' \sin \theta' d\theta' d\varphi'; \quad (39)$$

$$\begin{pmatrix} H_r \\ H_\theta \\ H_\varphi \end{pmatrix} = \frac{-k_0^2 d_{ij}}{(2\pi)^3} \frac{1}{2} \int_{\chi=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\alpha=0}^{2\pi} \beta'_{ji} e^{-i\chi r \cos \gamma} \chi^3 d\chi \sin \vartheta d\vartheta \int_{r'=0}^{\infty} \int_{\theta'=0}^{\pi} \int_{\varphi'=0}^{2\pi} \chi_{ijk} E_j^{(1)} E_k^{(1)} e^{i\chi r' \cos \gamma'} \chi' \times r'^2 dr' \sin \theta' d\theta' d\varphi'; \quad (40)$$

из которых после решения системы уравнений (I)-(4) следуют коэффициенты разложения эквивалентных токов второй оптической гармоники.

ЛИТЕРАТУРА

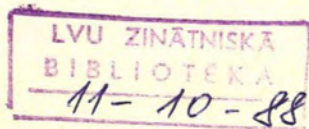
1. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. - М., 1973. - 719 с.
2. Пришибалко А.П., Бабенко В.А., Кузьмин В.Н. Рассеяние и поглощение света неоднородными и анизотропными сферическими частицами. - М., 1984. - 263 с.
3. Kurtz S.K., Perry T.T. A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials // J.Appl.Phys. - 1968. - Vol.39, N 8. - P.3798.
4. Ахманов С.А., Чиркин А.С. Статические явления в нелинейной оптике. - М., 1971. - 126 с.

5. Захаров В.Е., Манаков С.В. // Ж.эксперим.и теор.
физ. - 1976. - Т.71, вып.1 (7). - С.203.

6. Захаров В.Е., Манаков С.В. // Ж.эксперим.и теор.
физ. - 1975. - Т.69, вып.5 (II). - С.1654.

7. Марков Г.Т., Чаплин А.Ф. Возбуждение электромагнит-
ных волн. - М., 1967. - 376 с.

Статья поступила 1 декабря 1986 года.



АНГАРМОНИЗМ ТЕПЛОВЫХ КОЛЕБАНИЙ ИОНОВ В ПЕРОВСКИТАХ BaTiO_3 И CsPbCl_3

Д.А.Звиргзс

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Проанализированы возможности выявления ангармонизма тепловых колебаний ионов на основе литературных и полученных нами экспериментальных данных структурных исследований BaTiO_3 и CsPbCl_3 . Приведены основные принципы выявления и методы расчета ангармонизма по структурным данным. Критически оценены известные структурные данные, сравнены изменения одночастичного потенциала, распределений Бозе - Эйнштейна и функции плотности вероятности при высоких температурах и при приближении к фазовому переходу.

В в е д е н и е

Ангармонизм тепловых колебаний ионов - необходимая особенность систем в теориях фазовых переходов типа смещения. Так, например, в теории Гинзбурга - Андерсена - Кокрена (ГАК) конденсация мягкой моды невозможна без существенно нелинейной зависимости короткодействующих сил от амплитуды смещения ионов [1]. Согласно развитому в последнее время Брюсом [2] представлению об изменении характера системы с типа смещения на тип порядок - беспорядок при приближении к T_c сверху ($T \rightarrow T_c^+$) должна наблюдаться более сильная форма ангармонизма - появление двухминимумного потенциала. Однако ни модель ангармонического фонона ГАК, ни кластерная модель Брюса не дают определенного описания ангармонизма тепловых колебаний ионов и его изменения при приближении к T_c . Насколько может помочь эксперимент? Проследим это на примере литературных и полученных нами дифракционных данных по двум характерным перовскитам BaTiO_3 и CsPbCl_3 , имеющим фазовый переход типа смещения

из кубической фазы в тетрагональную. Хлорид свинца-цезия является представителем перовскитов ABX_3 ($SrTiO_3$, $RbCaF_3$, $KMnF_3$ и т.д.), в которых при переходе в антисегнетоэлектрическую фазу происходит поворот октаэдров иона X. Титанат бария - представитель перовскитов ABO_3 ($PbTiO_3$, $KNbO_3$ и т.д.), в которых при переходе в сегнетоэлектрическую фазу происходит смещение подрешеток как целых.

Выявление ангармонизма по дифракционным данным

Ангармонизм тепловых колебаний ионов в кристалле наиболее подробно можно изучить методами дифракции нейтронов и рентгеновских лучей [3]. Тепловые колебания ионов описываются определяемым из экспериментальных данных температурным множителем $T(\vec{Q})$ (фактор Дебая - Валлера) [3]

$$T(\vec{Q}) \equiv \langle \exp(i\vec{Q}\vec{u}) \rangle. \quad (1)$$

Усреднение проводится по времени, а \vec{u} - суммарное смещение иона. Вектор рассеяния $|\vec{Q}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$, где θ - угол рассеяния, а λ - длина волны излучения. $T(\vec{Q})$ определен в обратном пространстве и характеризует ослабление интенсивности дифракционного отражения вследствие теплового движения ионов. Для физической интерпретации значений $T(\vec{Q})$ используются либо эффективный одночастичный потенциал (ОП) $V(u)$, либо функция распределения плотности вероятности $P(u)$ смещения иона с положения равновесия, где u - смещение иона в прямом кристаллическом пространстве ($u^2 = x^2 + y^2 + z^2$).

Наиболее физически четка интерпретация $T(\vec{Q})$ эффективным ОП. В этом случае в приближении независимых осцилляторов Эйнштейна воздействие на исследуемый ион заменяется постоянным во времени потенциальным полем [3].

$$V(u) = V_0 + \alpha u^2 / 2 + \gamma u^4. \quad (2)$$

В случае гармонических колебаний $V(u)$ - парабола ($\gamma = 0$). Если колебания ангармоничны, то $V(u)$ отклоняется от параболической и коэффициенты при более высоких степенях смещения,

чем вторая, уже не равны нулю. $V(u)$ - потенциал, который противодействует малому смещению рассматриваемого иона, остальные ионы при этом предполагаются неподвижными. В действительности механизм образования $V(u)$ значительно сложнее [3]: остальные ионы также смещаются из-за участия в различных модах колебаний. Следовательно, ОП будет смягчаться из-за ионов, колеблющихся в фазе, и ужесточаться из-за ионов, колеблющихся в противофазе. Поэтому не следует ожидать, что потенциал $V(u)$ передаст все тонкости $T(\vec{Q})$, но зато число степеней свободы при исследовании динамики решетки уменьшается примерно с 10^{23} до 3! При достаточно высоких температурах, когда можно пользоваться распределением Больцмана в выражении (1) усреднение по времени заменяется усреднением по ансамблю и ОП тогда связывается с температурным множителем соотношением [4]

$$T(\vec{Q}) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-V(u)/k_B T) \exp(i\vec{Q}\vec{u}) du}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-V(u)/k_B T) du} \quad (3)$$

Бесконечные пределы интегрирования позволяют в простейших случаях решить (3) аналитически, реально подынтегральные функции близки к нулю уже при значениях $u = 0,6 \text{ \AA}$. Для дальнейшей конкретизации этого соотношения необходимо учитывать симметрию кристалла. В кубических перовскитах ABX_3 ионы А и В находятся в узлах решетки с симметрией $m\bar{3}m$, а ионы X в узлах решетки с симметрией $4/mmm$. Поэтому эффективный ОП для этих двух типов узлов вообще отличается [5,6]. Для узла $m\bar{3}m$ ОП равен (без учета анизотропии)

$$V_{\pi, \text{Ba}} = V_0 + \frac{\alpha}{2} (x^2 + y^2 + z^2) + \gamma (x^2 + y^2 + z^2)^2, \quad (4)$$

а для узла элементарной ячейки $4/mmm$

$$V_0 = V_0 + \frac{\alpha}{2} (x^2 + y^2) + \alpha' z^2 + \gamma (x^2 + y^2)^2 + \gamma' z^2. \quad (5)$$

Ангармонический температурный множитель соответственно

$$T_{\pi, \text{Ba}}(Q) = \exp \left(- \frac{k_B T}{2\alpha} Q^2 \left(1 - kT \frac{20\gamma}{\alpha^2} \right) \right); \quad (6)$$

$$T(Q) = \exp\left(-\frac{4\pi^2 k_B T}{\alpha} \left(1 - k_B T \frac{16\gamma}{\alpha} \frac{h^2 + k^2}{4a^2}\right)\right) \exp\left(-\frac{4\pi^2 k_B T}{\alpha'} \left(1 - k_B T \frac{12\gamma}{\alpha} \frac{l^2}{4a^2}\right)\right). \quad (7)$$

Здесь $\sin^2 \theta / \lambda^2$ заменен на $(h^2 + k^2 + l^2) / 4a^2$, что в силе для кристаллов с кубической симметрией.

Ангармонический температурный множитель для иона Ti в направлении [100]* из (6)

$$T(Q) = \exp\left(-\frac{8\pi^2 k_B T}{\alpha} \left(1 - k_B T \frac{20\gamma}{\alpha^2}\right) \frac{h^2}{4a}\right). \quad (8)$$

Если выразить (8) через анггармонические [3] среднеквадратичные смещения \bar{u}^2 [3,4], то

$$T(Q) = \exp\left(-8\pi^2 \frac{h^2}{4a^2} \bar{u}^2\right). \quad (9)$$

Следовательно, анггармонические среднеквадратичные смещения \bar{u}^2 равны умножению среднеквадратичных смещений для гармонического кристалла \bar{u}_h^2 на поправку на анггармоничность:

$$\bar{u}^2 = \bar{u}_h^2 \left(1 - k_B T \frac{20\gamma}{\alpha^2}\right), \quad (10)$$

где $\bar{u}_h^2 = kT/\alpha$. Используя зависимость $T(Q)$ или \bar{u}^2 от температуры можно вычислить параметры потенциала α и γ .

Кроме ОП, для интерпретации значений $T(Q)$ часто используется функция плотности вероятности $P(u)$, которая определяется как вероятность нахождения иона в интервале du , когда ион смещен на величину u с положения равновесия. Функция плотности вероятности связана прямым Фурье-преобразованием с температурным фактором

$$T(\tilde{Q}) = \int_{-\infty}^{\infty} P(u) \exp(i \tilde{Q} \cdot \tilde{u}) du. \quad (11)$$

* Поскольку в потенциалах (4) и (5) не включены члены, учитывающие анизотропию, то [100] характеризует только направление, в котором собирались структурные данные кристалла. Исключением является работа [9], учитывающая анизотропию ОП.

В случае гармонических колебаний $T(\vec{Q})$ и $P(\vec{U})$ гауссовы функции, полуширина которых обратно пропорциональна. При достаточно высоких температурах функция плотности вероятности связана с ОП выражением [3]

$$P(u) = \frac{\exp(-V(u)/k_B T)}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-V(u)/k_B T) du} \quad (12)$$

Расчет температурного множителя

Теоретическая интегральная интенсивность рентгеновских лучей j -того отражения в кинематическом приближении пропорциональна [3]

$$I_j^T \sim |F|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}, \quad (13)$$

где структурный фактор

$$F(\vec{Q}) = \sum_n f_n(\vec{Q}) T_n(\vec{Q}) \exp(i \vec{Q} \vec{r}_n). \quad (14)$$

Здесь $f_n(\vec{Q})$ - атомный фактор рассеяния n -того иона элементарной ячейки, $\exp(i \vec{Q} \vec{r}_n)$ - фазовый множитель, \vec{r}_n - равновесное положение иона по отношению к началу координат элементарной ячейки. Для титаната бария и j -того отражения получаем

$$F(\vec{Q}) = f_{Ba}(\vec{Q}) T_{Ba}(\vec{Q}) \pm f_{Ti}(\vec{Q}) T_{Ti}(\vec{Q}) + f_{O1}(\vec{Q}) T_{O1}(\vec{Q}) \pm 2 f_{O2}(\vec{Q}) T_{O2}(\vec{Q}). \quad (15)$$

Интегральная интенсивность I_j^3 измеренная в эксперименте, корректируется на термическое диффузионное рассеяние (множитель $(1+\alpha)^{-1}$) и экстинкцию (множитель y^{-1}) [4]

$$I_j^3 = I_j^T (1+\alpha)^{-1} y^{-1}. \quad (16)$$

Температурный множитель $T(\bar{Q})$ или сразу $V(u)$ (согласно предполагаемой модели потенциала) определяется минимизацией суммы разницы между экспериментальной и теоретической интегральной интенсивностью набора дифракционных максимумов

$$H = \sum_j w_j (I_j^3 - s I_j^T)^2, \quad (17)$$

где w - весовой множитель, учитывающий различную точность определения I_j^3 , s - коэффициент масштаба. Правдоподобность выбранной модели потенциала (или функции плотности вероятности) и конечных параметров после минимизации оценивается по величине фактора расходимости R или R_w .

$$R = \sum_j |I_j^3 - I_j^T| / \sum_j I_j^3, \quad (18)$$

$$R_w = \sum_j w_j (I_j^3 - I_j^T)^2 / \sum_j w_j (I_j^3)^2. \quad (19)$$

Обычно R составляет от нескольких единиц до нескольких десятых процента. Но величина R свидетельствует только о достоверности аппроксимации интегральных интенсивностей выбранного набора отражений. Интегральная интенсивность каждого дифракционного максимума имеет не только различную точность, которая частично учитывается весовым множителем, но и различную чувствительность к величине $T(\bar{Q})$. Последняя обычно больше для слабых отражений с более низким весовым множителем.

Экспериментальные данные

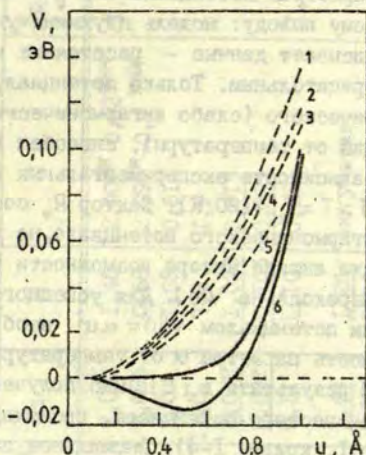
Из всех перовскитов именно в CsPbCl_3 ангармонизм тепловых колебаний наиболее исследован. Короткий обзор результатов нейтронографических исследований кубической фазы (табл. I), надеемся, поможет лучше понять и оценить достигнутое в исследовании BaTiO_3 . Основная цель исследований CsPbCl_3 - выявление ангармонизма тепловых колебаний ионов. Образование двухминимумного потенциала или двухмаксимумной $P(u)$ в кубической фазе при некотором расстоянии от T_c явилось бы подтверждением

Таблица I

Параметры одночастичного потенциала для CsPbCl_3 для Cl в направлении [100]
по нейтронографическим данным [7]

Форма потенциала	Работа	Год	Число отражений	Число темп. точек	Параметры	Величина параметра*	$R_v, \%$	Число минимумов
$V = \eta u^6$ $V = \alpha u^2 + \gamma u^4$	[7]	1980	49	9	η	0,100	0,68	2
					α	0,188	0,32	1
					γ	0,187		
$V = \alpha u^2 + \gamma u^4$	[8]	1982	"	"	α	0,108	3,45	1
					γ	0,015		
					$\alpha(T), T = T_c + 12 \text{ K}$	0,0875	4,03	1
$V = \alpha u^2$ $V = \alpha u^2 + \gamma u^4$	[10]	1985	"	"	α	0,176	3,80	1
					γ	-0,039		

* Единицы: η в эВ·Å⁻⁶, α в эВ·Å⁻², γ в эВ·Å⁻⁴.



Р и с. I. ОП для иона Cl в направлении [100] в CsPbCl₃.

Описание одних и тех же нейтронографических данных [7] ангармоническим потенциалом $V = \eta u^6$ (кривая 5 [7]) и $V = \alpha u^2 + \gamma u^4$ (кривая 6 [7]), а также зависящим от температуры гармоническим потенциалом $V = \alpha u^2$ (кривые при $T = T_c$: 1 - 302, 2 - 202, 3 - 102 и 4 - 12 K [8]).

кластерной модели [2]. В работе [7] были получены интегральные интенсивности рассеяния нейтронов и, используя (9) и (17), вычислены ангармонические среднеквадратичные смещения \bar{u}^2 . При $T \rightarrow T_c$ уже за 100 K аномально замедлялось уменьшение \bar{u}^2 для ионов хлора. Величина \bar{u}^2 далее была аппроксимирована выражением (10) и получены параметры не зависящего от температуры ангармонического ОП (рис. I). Оказалось невозможно сделать выбор между описанием экспериментальных данных одниминимумным $V(u) = \eta u^6$ (см. рис. I, кривая 5) или двухминимумным $V(u) = \alpha u^2 + \gamma u^4$ (см. рис. I, кривая 6) потенциалом; так как фактор расходимости R_u в обоих случаях отличался незначительно.

Эти же экспериментальные данные [7] повторно анализировались в работе [8], но минимизация (17) проводилась при

использовании (8) по параметрам потенциала α и χ . Автор пришел к более определенному выводу: модель двухминимумного ОП неудовлетворительно описывает данные - расстояние между минимумами получается отрицательным. Только потенциал, мало отличающийся от гармонического (слабо ангармонический или гармонический, зависящий от температуры), способен воспроизводить температурную зависимость экспериментальных данных вне критической области ($T > T_c + 120$ K). Фактор R_w составлял 3-4%. Использование ангармонического потенциала, не зависящего от температуры, также лишило автора возможности исследовать влияние фазового перехода на $V(u)$. Для успешного описания $\bar{u}^2(T)$ гармоническим потенциалом $V(u) = \alpha u^2$ необходимо было допустить зависимость параметра α от температуры во всей исследуемой области. В результате в [8] было получено постепенное смягчение гармонического потенциала, происходящее быстрее при $T \rightarrow T_c^+$ (см. рис. I, кривые I-4). Аномальное замедление уменьшения \bar{u}^2 для Cl при $T \rightarrow T_c^+$ интерпретируется влиянием мягкой моды.

Результаты сравнительных исследований функции плотности вероятности $P(u)$ вдали и вблизи фазового перехода ($T_c + 5$ K) в CsPbCl_3 приведены в работе [9]. Было использовано не выражение $T(\bar{Q})$ через $V(u)$, а соотношение (II) через Фурье инварианты [I0, II], по которым далее вычислялась $P(u)$. Аппроксимация экспериментальных данных однокосинусной $P(u)$ подтвердила ангармоничность тепловых колебаний Cl и выявила сильное увеличение ангармоничности $P(u)$ вблизи T_c . При $T = T_c + 5$ K ангармоническая $P(u)$ отклоняется от гармонической $P(u)$ на 10%, если $u = 0,5 \text{ \AA}$ (рис. 2). R_w равен 3% для ангармонической и 7,4% для гармонической формы $P(u)$. В то же время модель типа упорядочения (двухминимумный $V(u)$) при $T > T_c$, по крайней мере в принятой форме, не является реалистической - R_w составляет 15%.

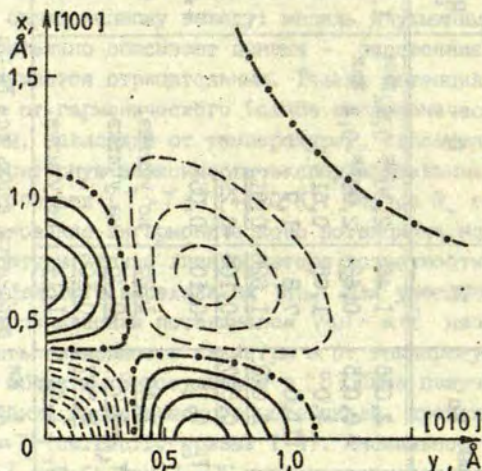
В итоге нейтронографические исследования CsPbCl_3 выявили сильный ангармонизм тепловых колебаний Cl и его существенное возрастание при $T \rightarrow T_c^+$. Ангармонизм тепловых колебаний в BaTiO_3 исследован только рентгенографическими методами (табл. 2).

Таблица 2

Параметры одночастичного потенциала в BaTiO_3 в направлении $[100]$, определенные по рентгеноструктурным данным

Форма потенциала	Работа	Год	Условия эксперимента			Величина параметров*, %			
			число отр.	число темп. точек	параметры	Ba	Ti	O	R
$V = \alpha u^2 + \gamma u^4$	[5]	1979	3	28	α	2,036	1,46	2,00 ^{жж} 0,52 ^{жжж}	1,48
— " —	[12]	1985	4	12	γ	0,055	0,68	2,99 ^{жж} -0,4 ^{жжж}	
— " —	[13]	1979	4	12	α	4,0	1,08	0,61	
Двухминимумный	[14]	1984	138	5	γ	11,0	7,8	1,9	1,48
					α	<u>2,048</u>	<u>1,020</u>	<u>0,913</u>	
					γ	<u>0,897</u>	<u>-0,106</u>	<u>-0,295</u>	
					$\Delta\gamma(T), T = T_c$	0,11	0,10	0,05	
$V = \alpha u^2 + \gamma u^4$	[19]	1980	3	27	α	<u>1,48</u>	<u>1,26</u>	не учитыв.	
					$\Delta\gamma(T), T = T_c$	<u>-0,75</u>	<u>-0,36</u>	не учитыв.	
					γ [13]	<u>0,897</u>	<u>-0,106</u>		
					$\alpha(T), T = T_c$	<u>1,41</u>	<u>1,14</u>	не учитыв.	

* Единицы: α в эВ·Å⁻², γ в эВ·Å⁻⁴, $\Delta\gamma$ в Å; жж параметры вдоль оси Ti-O; жжж параметры перпендикулярно оси Ti-O; подчеркнутые параметры вычислены нами по данным цитированных работ.

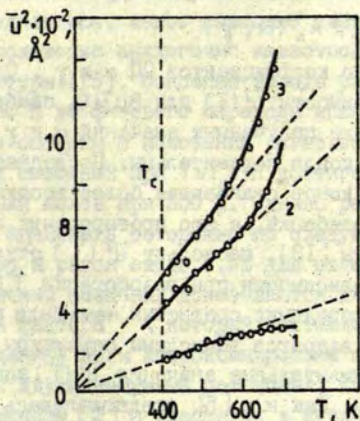


Р и с. 2. Карта разности между ангармонической и гармонической $P(u)$ в CsPbCl_3 для иона Cl [9].

Начало координат в центре грани кубической ячейки. Горизонталы проведены через 0,01 максимального значения $P(u)$ в начале координат. Положительные, нулевые и отрицательные горизонталы обозначены непрерывными, прерывистыми с точками и прерывистыми кривыми соответственно.

Ангармонизм тепловых колебаний при высоких температурах исследован в трех работах [5,12,13]. В работе [5] были вычислены параметры ангармонического ОП α и γ для Ba , Ti и O . Наибольшая ангармоничность и анизотропность ОП были обнаружены для иона кислорода: среднеквадратичные смещения иона параллельно направлению Ti-O в два раза меньше, чем перпендикулярно. В работе предполагалась только квазигармоническая зависимость параметров потенциала от температуры

$$\begin{aligned}\alpha &= \alpha_0 (1 - X \gamma_6 \Delta T), \\ \gamma &= \gamma_0 (1 - X \gamma_6 \Delta T),\end{aligned}\tag{20}$$



Р и с. 3. Зависимость среднеквадратичных смещений ионов в BaTiO_3 от температуры [13].

Кривая 1 - Ba, 2 - Ti, 3 - O.

где χ - объемный коэффициент расширения, χ_G - параметр Грюн-айзена. Тем самым исключалась возможность выявить увеличение ангармонизма при приближении к T_c и достигнуть поставленную самими же авторами цель о познании микромеханизма фазового перехода.

Более универсальный метод вычисления параметров α и γ был предложен в работе [12]: экспериментально полученные значения $\bar{u}^2(T)$ из [13] (рис.3) были сначала аппроксимированы полиномом

$$\bar{u}^2 = \sum_n A_n T^n, \quad (21)$$

а далее коэффициенты полинома A_n сравнивались с коэффициентами разложения выражения

$$\bar{u}^2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} u^2 \exp(-V/k_B T) du}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-V/k_B T) du} \quad (22)$$

также в ряд по степеням T , и система уравнений

$$A_n = A_n(\alpha, \gamma)$$

решалась относительно коэффициентов ОП α и γ . Однако экспериментальные зависимости $\bar{u}^2(T)$ для BaTiO_3 слабо согласуются с (22) при постановке полученных значений α и γ , а значения γ для всех трех ионов положительны. Последнее означает, что потенциалы всех ионов становятся более жесткими при увеличении амплитуды колебаний, а это противоречит экспериментальным данным работы [13], поскольку $\bar{u}^2(T)$ отклоняется вверх от линейной зависимости при возрастании T (см. рис. 3).

Поэтому для проведения сравнения нами были повторно методом наименьших квадратов вычислены параметры ОП по данным работы [13]. Экспериментальные значения $\bar{u}^2(T)$ аппроксимировались выражением (10). Как и в [5], предполагалась только квазигармоническая зависимость параметров α и γ от температуры (20). Вычисленные значения α и γ хорошо коррелируют с данными работы [5], а значения γ отрицательны для иона Ti и 0. Значения γ согласуются с экспериментальными данными по зависимости $\bar{u}^2(T)$ [13]. Как и в работе [5], анализ экспериментальных данных [13] в [12] и нами был выполнен, используя выражение (8), которое предполагает увеличение ангармонизма только при увеличении температуры. Это описывается не зависящим от температуры ангармоническим ОП, который, в принципе, не может раскрыть изменения характера межатомных сил при $T \rightarrow T_c^*$, что исключило возможность анализа эффектов, связанных с фазовым переходом (напр., тенденция интегральной интенсивности уменьшаться при $T \rightarrow T_c^*$ вблизи фазового перехода [5]). Кроме того, в поправке на термическое диффузионное рассеяние не было учтено влияние уменьшения эластичных параметров при $T \rightarrow T_c^*$, что приводит к усилению эффекта и к дополнительному возрастанию \bar{u}^2 .

Зависимость $V(u)$ от температуры предполагалась в работе [14]. Набор из 138 рентгенодифракционных независимых отражений для BaTiO_3 при температурах выше T_c на 3, 7, 13, 26 и 57 К был аппроксимирован сильно ангармоническим (двухминимумным) ОП. Априорно предполагалось, что ионы статисти-

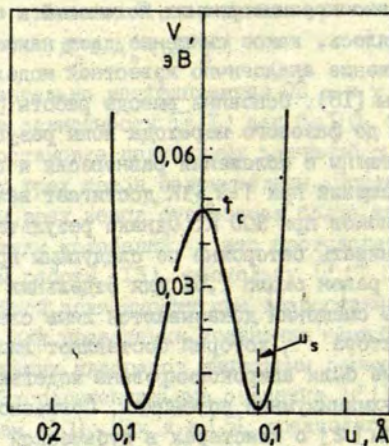
чески смещены с высокосимметричных положений и при минимизации лишь определялось, какое смещение дает наименьший фактор R . Это предположение аналогично известной модели разупорядочения структуры [15]. Основные выводы работы [14] следующие: уже за 60 К до фазового перехода ионы разупорядоченно статистически смещены с положений равновесия и величина разупорядоченных смещений при $T = T_c + 3\text{К}$ достигает величины спонтанных смещений ионов при 300 К. Однако результаты этой работы следует оценивать осторожно по следующим причинам: во-первых, фактор R равен около 1,5% для отдельных ионов, а полученные величины смещений доказываются лишь слабо выраженным минимумом фактора, который составляет лишь 0,01%. Во-вторых, эти данные были аппроксимированы моделью, предполагающей только двухминимумный потенциал. Согласно теоретическим представлениям [2] о кластерах в кубической фазе, следует ожидать существование кластеров только в небольшой части кристалла.

В работе [16] также было получено, что экспериментальные данные хорошо описываются двухминимумным потенциалом (рис.4)

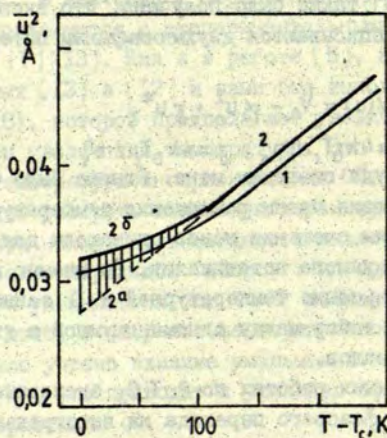
$$V(u) = V_0 - \alpha u^2 + \gamma u^4, \quad (23)$$

где $V_0 = k_B T_c$, $\alpha = 4k_B T_c / u_s^2$, $\gamma = 4k_B T_c / u_s^4$, u_s - средняя статическая амплитуда смещения иона. Однако было также показано, что определяющие члены разложения температурных факторов $T(\tilde{Q})$ по степеням смещения ионов одинаковы для двухминимумного и одноминимумного потенциалов. По мнению авторов, только подробное изучение температурной и Q зависимостей $T(\tilde{Q})$ может решить выбор между одноминимумной и двухминимумной формами потенциалов.

В вышеотмеченных работах по BaTiO_3 экспериментально не обнаружено влияние фазового перехода на интегральную интенсивность. Именно последнее должно было бы явиться исходным фактом для дальнейших расчетов увеличения ангармоничности колебаний ионов при $T \rightarrow T_c^+$. То, что существует такое влияние, обнаружено уже давно [17]. Снижение интегральных интенсивностей было получено экспериментально и ангармонические средне-



Р и с. 4. Двухминимумный потенциал для BaTiO_3 [16].



Р и с. 5. Среднеквадратичные смещения $\bar{u}^2(T)$ для Ti в BaTiO_3 (кривая 1); кривая 1 после поправки на ТДР (кривая 2). Отклонение $\bar{u}^2(T)$ от (6) обозначено заштрихованной областью.

Т а б л и ц а 3

Увеличение параметра γ одночастичного потенциала при $T \rightarrow T_c^*$ для иона Ti в $BaTiO_3$

$T - T_c, K$	$\bar{u}_a^2, \text{\AA}^2$	$\bar{u}_g^2, \text{\AA}^2$	$\Delta\gamma, \text{эВ \AA}^{-4}$
0	0,0274	0,0317	0,361
10	0,0283	0,0318	0,279
20	0,0291	0,0320	0,221
30	0,0299	0,0323	0,174
40	0,0307	0,0327	0,138
50	0,0314	0,0330	0,106
60	0,0322	0,0335	0,082
70	0,0330	0,0340	0,061
80	0,0338	0,0345	0,041
90	0,0346	0,0350	0,022
100	0,0354	0,0355	0,005

квадратичные смещения $\bar{u}^2(T)$ вблизи T_c вычислены в работах [18,19]. Данные работы [19] и влияние на $\bar{u}^2(T)$ поправки на термическое диффузионное рассеяние с учетом зависимости упругих параметров от температуры показаны на рис.5. Наблюдаемое anomalно медленное уменьшение (отклонение $\bar{u}^2(T)$ от (10)) ангармонических среднеквадратичных смещений ионов можно интерпретировать или как следствие возрастания ангармонического ОП

$V(u) = \frac{\alpha}{2} u^2 + \gamma u^4$ на величину $\Delta\gamma$

$$T(Q) = \exp \left(- \frac{8\pi h^2}{4a^2} \bar{u}_n^2 (1 - k_B T \frac{20(\gamma + \Delta\gamma)}{\alpha^2}) \right), \quad (24)$$

или как изменение параметра гармонического потенциала $V(u) = \alpha u^2$

$$T(Q) = \exp \left(- \frac{8\pi^2 h}{4a^2} \frac{k_B T}{\alpha(T)} \right). \quad (25)$$

Вычислим по данным работы [19] возрастание ангармонического коэффициента при $T \rightarrow T_c^*$. В случае отсутствия фазового перехода $\bar{u}^2(T)$ (см. рис.5, кривая 2,а):

$$\bar{u}_a^2(T) = \frac{k_B T}{\alpha} \left(1 - k_B T \frac{20\gamma}{\alpha^2} \right). \quad (26)$$

При приближении к T_c наблюдается аномально медленное уменьшение (рис.5, кривая 2,б)

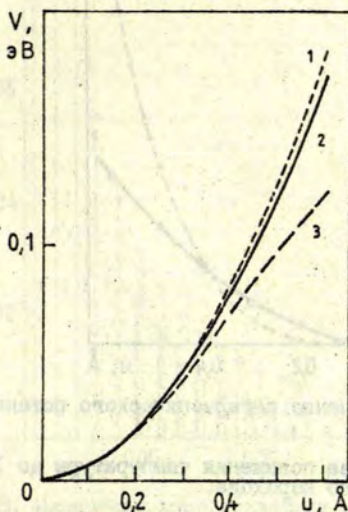
$$\bar{u}_b^2(T) = \frac{k_B T}{\alpha} \left(1 - k_B T \frac{20(\gamma + \Delta\gamma)}{\alpha^2} \right). \quad (27)$$

Вычтя правые и левые стороны (26) и (27), получаем

$$\Delta\gamma = - \frac{\alpha^3}{2(k_B T)^2} (\bar{u}_b^2 - \bar{u}_a^2). \quad (28)$$

Используя данные рис.4 и ранее вычисленные значения α для BaTiO_3 , получаем $\Delta\gamma$ для иона Ti (табл.3). Аппроксимация данных на рис.5 гармонической формой ОП вызывает уменьшение параметра α при $T = T_c$ на $0,12 \text{ эВ} \cdot \text{\AA}^{-2}$. Для более наглядной оценки возрастания ангармонизма тепловых колебаний ионов при $T \rightarrow T_c^*$ (см.рис.5) вычислим изменения одночастичных потенциалов, распределений Бозе - Эйнштейна и функции плотности вероятности $P(u)$ при отклонении $\bar{u}^2(T)$ от зависимости (10) вблизи T_c . Согласно [5,13] ангармонизм наиболее сильно проявляется для ионов кислорода, однако в работе [19] не определены среднеквадратичные смещения кислорода. Поэтому проведем сравнение для иона титана, для которого данные имеются.

Используя параметры одночастичного потенциала из таблицы 2, вычислены и приведены на рис.6 ОП для иона Ti для BaTiO_3 в направлении $[100]$. Ангармонический потенциал в отсутствие фазового перехода для иона Ti при $u = 0,5 \text{ \AA}$ мало отличается от гармонического, менее 5,5%, и эта величина не зависит от температуры, а только от u . Термическое расширение при нагреве кристалла от 400 до 1100 К вызывает смягчение ОП при $u = 0,5 \text{ \AA}$ на 4% (учет квазигармонической поправки). А смягчение ОП при $T = T_c$ из-за влияния фазового перехода до-



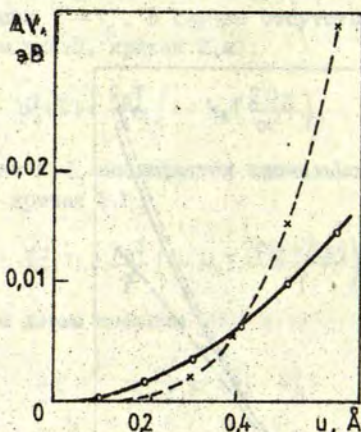
Р и с. 6. ОП для иона Ti в направлении $[100]$ в $BaTiO_3$. Изменение гармонической формы ОП.

Кривая 1 - гармоническая, 2 - изменение из-за ангармонизма (по данным работы [5]), 3 - из-за усиления ангармонизма при $T \rightarrow T_c^+$ [19].

стигает 12% также и при $u = 0,5 \text{ Å}$ (см.рис.6). На рис.7 сравнены величины смягчения ангармонического потенциала вследствие возрастания температуры до 110 K и влияния фазового перехода при $T \rightarrow T_c^+$.

Состояние иона в потенциальной яме характеризуется энергией и вероятностью определенного смещения с положения равновесия. Ион может принять только определенные энергетические состояния E_n . В случае гармонических колебаний [20]

$$E_n = \hbar \omega (n + 1/2), \quad (29)$$



Р и с. 7. Смягчение ангармонического потенциала в BaTiO_3 для Ti.

Кривая 1 - из-за повышения температуры до 110 К, 2 - из-за влияния фазового перехода.

где $\omega = \sqrt{\kappa/m}$. Вероятность обнаружения иона на некотором уровне E_n определяется распределением Бозе - Эйнштейна

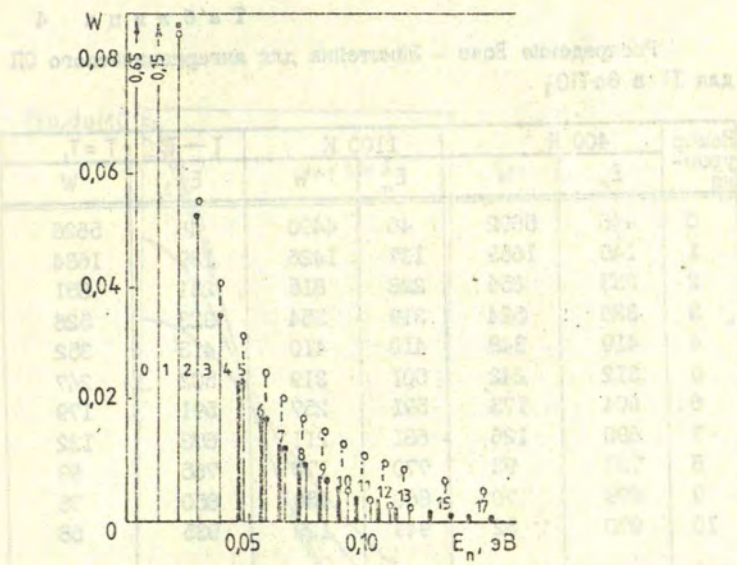
$$W = \frac{1}{Z} (e^{-E_n/k_B T} - 1), \quad (30)$$

где $Z = \sum (e^{-E_n/k_B T} - 1)$

(химический потенциал для фононов равен нулю). Если колебания ангармоничны, то энергетические уровни будут сдвигаться на величину [20]

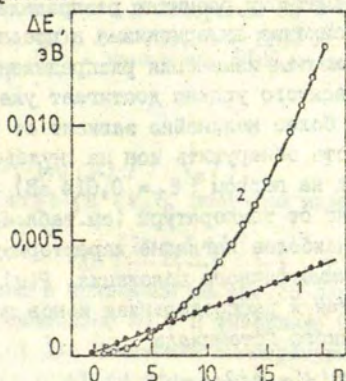
$$\Delta E_n = \frac{3}{2} \gamma (\hbar/m\omega)^2 (h^2 + n + 0.5). \quad (31)$$

В табл.4 и на рис.8 показаны изменения энергетических уровней и вероятности обнаружения. Ангармонизм почти не влияет на форму распределения, а только вызывает сдвиг уровней, достигающий, например, для десятого уровня 0,002 эВ. Повышение



Р и с. 8. Изменение энергетических уровней и вероятности обнаружения иона Ti на соответствующем уровне E_n ОП в $BaTiO_3$.

• и о - ангармонический ОП при 400 и 1100 К соответственно, ■ - влияние усиления ангармонизма при $T \rightarrow T_c$ относительно уровней ангармонического ОП при 400 К. Цифрами обозначены номера уровня.



Р и с. 9. Зависимость величины сдвига от номера уровня n .

Кривая 1 - из-за повышения температуры до 110 К, 2 - из-за усиления ангармонизма при $T \rightarrow T_c$.

Т а б л и ц а 4

Распределение Бозе - Эйнштейна для ангармонического ОП для Ti в BaTiO₃

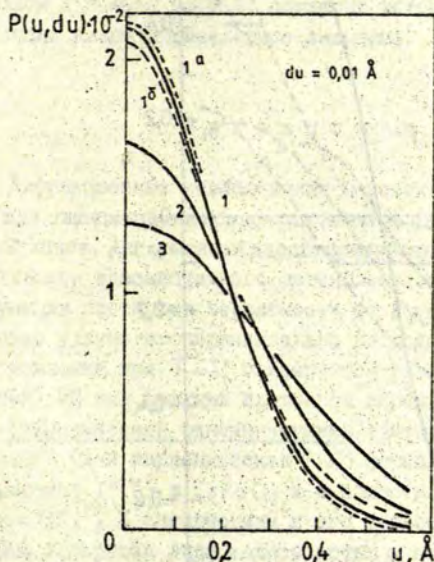
Номер уров- ня	400 К		1100 К		T → T _c	T = T _c
	E _n	W	E _n	W	E _n	W
0	46	5692	46	4490	46	5626
1	140	1653	137	1426	139	1634
2	233	854	228	815	231	851
3	326	524	319	554	323	526
4	419	348	410	410	413	352
5	512	242	501	319	502	247
6	604	173	591	257	591	179
7	696	126	681	211	678	132
8	787	93	770	177	765	99
9	879	70	860	150	850	75
10	970	52	949	129	935	58

Все значения E_n и W умножить на 10⁻⁴. Единицы: E_n в эВ, W - нормированные.

температуры приводит к заметному размытию распределений (• - 400, о - 1100 К). Усиление ангармонизма в предпереходной области вызывает более заметные изменения распределений (утонченные линии), а сдвиг десятого уровня достигает уже 0,0035 эВ. В последнем случае сдвиг более нелинейно зависит от номера уровня (рис.9). Вероятность обнаружить ион на нулевом (E₀ = 0,005 эВ) около 0,6, а на первом (E₁ = 0,014 эВ) - 0,15. Эти значения слабо зависят от температуры (см.табл.4).

Функция плотности наиболее наглядно характеризует "размазывание" иона вокруг симметричного положения. P(u) определяется как потенциалом, так и распределением ионов по энергиям (12). Для ангармонического потенциала

$$P(u) = \frac{1}{Z} \exp(-(\alpha u^2/2 + \gamma u^4) / k_B T), \quad (32)$$



Р и с. 10. Вероятность обнаружения иона Ti в $BaTiO_3$, сдвинутого на величину u в интервале $du = 0,01 \text{ \AA}$.

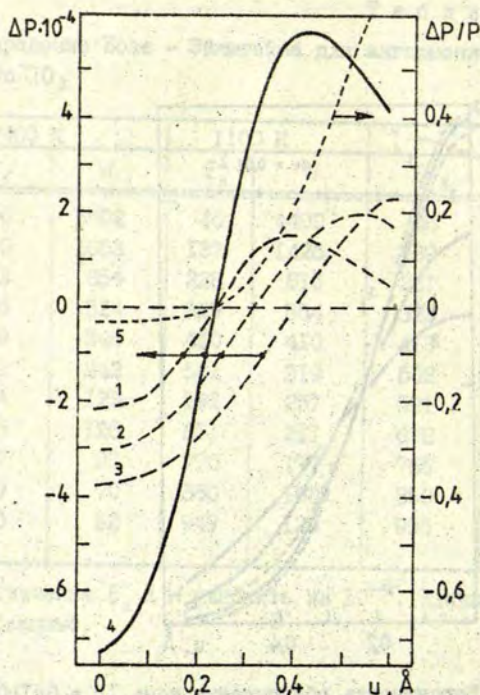
Кривая 1 - 400, 2 - 700, 3 - 1100 К; кривая 1,а - гармоническая $P(u)$, 1,б - изменение $P(u)$ из-за увеличения ангармонизма вблизи T_c .

где $Z = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-(-\alpha u^2/2 + \gamma u^4)/k_B T) du$.

Разложив в ряд $\exp(-\gamma u^4/k_B T)$, получаем известные интегралы (см., напр., [20]) и

$$Z = \left(\frac{2\pi k_B T}{\alpha} \right)^{1/2} - 3 \left(\gamma^2 \frac{8\pi k_B^3 T}{\alpha^5} \right)^{1/2}.$$

По (27) вычислены и приведены на рис.10 вероятности обнаружения иона Ti , смещенного на u в интервале $0,01 \text{ \AA}$ ($P(u)$ умножена на $du = 0,01 \text{ \AA}$). Изменение температуры от 400 до 1100 К увеличивает полуширину распределений в 1,7 раза. Ангармонизм тепловых колебаний титана и его усиление при $T \rightarrow T_c^+$ мало изме-



Р и с. II. Разности вероятности $P(u)$ и относительные разности $\Delta P/P(u)$ в зависимости от смещения u иона Ti в $BaTiO_3$.

Кривые 1, 2, 3 - ΔP между ангармонической и гармонической $P(u)$ при температурах 400, 700 и 1100 К, соответственно, 4 - изменение ангармонической $P(u)$ при 400 К из-за увеличения ангармонизма при $T = T_c$.

няет гармоническую форму распределений, и оценить изменения трудно. В то же время разности функции плотности вероятности $P(u)$ и относительные разности $\Delta P(u)/P(u)$ четко показывают возрастание вероятности обнаружения иона Ti , смещенного вдоль $[100]$ на $u = 0,4 \text{ \AA}$ ($T = 400 \text{ K}$) для ангармонического $V(u)$ (рис. II). Усиление ангармонизма при $T \rightarrow T_c^*$ вызывает сильное

добавочное перераспределение вероятностей (см. рис. II, кривая 4). По мнению авторов работы [9], обнаруживших аналогичное явление в CsPbCl_3 (см. рис. 2), это является некоторым доказательством в пользу теорий, согласно которым предпереходные корреляции имеют определяющее значение.

З а к л ю ч е н и е

Дифракционные исследования перовскитов титаната бария и хлорида свинца-цезия позволили выявить ангармонизм тепловых колебаний ионов. Ангармонизм характеризуется отклонением формы эффективного одночастичного потенциала от параболической или функции плотности вероятности от гауссовой. Подытожим, насколько удачно экспериментально наблюдаемый ангармонизм и его усиление при $T \rightarrow T_c^+$ описывается различными моделями (формами) ОП или функции плотности вероятности.

Гармонический одноминимумный одночастичный потенциал $V(u) = \alpha u^2$ (или гармоническая $P(u)$) формально успешно описывает изменения $T^3(T)$ в CsPbCl_3 и в области фазового перехода, если $\alpha = f(T)$. И ангармонизм и его усиление при $T \rightarrow T_c^+$ представлены в скрытом виде зависимостью α от температуры. В настоящее время невозможно определить изменение α , вызванное предпереходными явлениями.

Двухминимумный одночастичный потенциал $V(u) = V_0 - \alpha u^2/2 + \gamma u^4$, не зависящий от температуры, аналогично модели, предложенной Комес [15], предполагает процесс фазового перехода как упорядочение в эквивалентных минимумах $V(u)$ без изменения параметров $V(u)$ (без усиления ангармонизма). По данным Ито [14], такой потенциал описывает результаты по BaTiO_3 с низким $R_w = 1,48\%$ и существует вплоть до 60 К выше T_c . Попытки описать данные по CsPbCl_3 подобным потенциалом не были успешными: или расстояние между минимумами получалось отрицательным, или достигало 15%. Экспериментальные данные по BaTiO_3 и CsPbCl_3 - аномальное снижение $I^3(T)$ и неумножение \bar{u}^2 , при $T \rightarrow T_c^+$ противоречат существованию простой двухминимумной модели потенциа-

ла, согласно которой при образовании двухминимумного потенциала, т.е. при образовании размытия атомных плоскостей $\Gamma^3(T)$ должно резко уменьшаться (а \bar{U}^2 резко приобретает постоянную составляющую) и далее при $T \rightarrow T_c^*$ иметь обычный ход. Представление о кластерном механизме фазового перехода допускает как переменное расстояние между минимумами $V(u)$, так и существование кластеров только в части кристалла. Последнее соответствует суперпозиции двух форм потенциалов. Таким представлением можно качественно объяснить экспериментальные данные.

Анггармонический одноминимумный потенциал, не зависящий от температуры, хорошо описывает усиление ангармонизма в BaTiO_3 и CsPbCl_3 при высоких температурах и вне критической области, позволяет выявить наиболее ангармонические ионы и направления в кристалле, но в принципе не способен описать усиление ангармонизма при $T \rightarrow T_c^*$, так как предполагает усиление ангармонизма только при повышении температуры.

Анггармонический одноминимумный потенциал (или соответствующая $P(u)$, параметры которого зависят от $(T - T_c)$, наиболее удачно из перечисленных моделей описывает экспериментальные данные в BaTiO_3 и CsPbCl_3 . Приближение в кубической фазе к T вызывает усиление ангармонизма. Для CsPbCl_3 было показано, что при $T = T_c + 3 \text{ K}$ отличие ангармонической $P(u)$ от гармонической достигает 10% при значении $u = 0,5 \text{ \AA}$. В BaTiO_3 при $T = T_c$ отличие $P(u)$ от исходной ангармонической достигает 40% при значении $u = 0,4 \text{ \AA}$. В BaTiO_3 это усиление ангармонизма больше, чем вызванное нагревом кристалла до 1100 K. Усиление ангармонизма вблизи T_c можно описать добавочной составляющей параметра χ одночастичного потенциала, величина которого зависит от $(T - T_c)$.

Однако интерпретация на основе существующих данных неоднозначна. Отклонения $P(u)$ от гармонической при $T \rightarrow T_c^*$ может быть следствием как увеличения ангармонизма, так и суперпозиции прежнего ангармонического ОП и образовавшегося при $T \rightarrow T_c^*$ двухминимумного потенциала в части кристалла. Необходимо отметить, что однозначный выбор формы $P(u)$ и $V(u)$ по экспериментальным

данным ограничен тем, что заранее задается форма $V(u)$ или $P(u)$ и только оценивается правдоподобность аппроксимации. Пока невозможно прямое определение формы потенциала по экспериментальным данным.

Таким образом, экспериментальные данные по перовскитам при $T \rightarrow T_c$, хотя и удачно интерпретируются ангармоническим потенциалом, параметры которого зависят от $(T - T_c)$, тем не менее в настоящее время не позволяют подтвердить или исключить возможность существования двухминимумного потенциала в кубической фазе выше T_c .

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл титанат бария. - М., 1974. - 296 с.
2. Bruce A.D. Structural Phase Transitions. II. Static Critical Behaviour // *Advances Phys.* - 1980. - Vol.29, N 1. - P.111-217.
3. Willis B.T., Pryor A.W. Thermal Vibrations in Crystallography // Cambridge, Univ.Press. - 1975. - 279 p.
4. Willis B.T. Lattice Vibrations and the Accurate Determination of Structure Factors for the Elastic Scattering of X-Rays and Neutrons // *Acta Crystallogr.* - 1969. - Vol.A25, N 1. - 280 p.
5. Tanaka M., Shiozaki Y., Sawaguchi E. Potential Functions of Ions in Cubic $BaTiO_3$ // *J.Phys.Soc.Japan.* - 1979. - Vol.47, N 5. - P.1588-1594.
6. Nishiwaki T., Sakata M., Harada J. Anharmonic Debye-Waller Factor for the Atom of 4/mmm Site Symmetry // *J.Phys. Soc.Japan.* - 1976. - Vol.41, N 1. P.355-356.
7. Sakata M., Harada J., Cooper M.J., Rouse K.D. A Neutron Diffraction Study of Anharmonic Thermal Vibrations in Cubic $CsPbCl_3$ // *Acta Crystallogr.* - 1980. - Vol.A36, N 1. - P.7-15.
8. Mair S.L. The Temperature Dependence of the Debye-Waller Factor Near a Phase Transition: $CsPbCl_3$ // *Acta Crystallogr.* - 1982. - Vol.A38, N 6. - P.700-706.
9. Hutton J., Nelmes R.J. High-Resolution Studies of Cubic Perovskites by Elastic Neutron Diffraction II: $SrTiO_3$, $KMnF_3$, $KbCaF_3$ and $CsPbCl_3$ // *J.Phys.C: Solid State Phys.* - 1981. - Vol.14, N 11. - P.1715-1717.

10. Мурадян Л.А., Сирота М.И., Макарова И.П., Симонов В.И. Учет ангармонизма тепловых колебаний атомов при уточнении атомной структуры кристаллов // Кристаллография. - 1985. - Т.30, вып.2. - С.258-266.
11. Zucker U.H., Schulz H. Statistical Approaches for the Treatment of Anharmonic Motion in Crystals. I. A Comparison of the Most Frequently Used Formalisms of Anharmonic Thermal Vibrations // Acta Crystallogr. - 1982. - Vol.A38, N5. - P.563-568.
12. Балашов С.М., Веневцев Д.Н., Федянин В.К. Метод определения параметров одночастичного потенциала слабоангармоничного кристалла // Сообщения объединенного института ядерных исследований. Дубна. - 1985. - 16 с.
13. Иванов С.А., Михальченко В.П., Веневцев Д.Н. Температурная зависимость среднеквадратичных атомных смещений и ангармонизм колебаний отдельных подрешеток в сегнетоэлектриках со структурой перовскита // Докл.АН СССР. - 1979. - Т.248, № 5. - С.866-867.
14. Itoh K., Zeng L.Z., Nakamura E., Nishima N. Crystal Structure of BaTiO_3 in the Cubic Phase // Abstracts of Soviet Japanese III Symposium. - Novosibirsk, 1984. - P.18-19.
15. Comes R., Lambert M., Gunier A. The Chain Structure of BaTiO_3 and KNbO_3 // Solid State Commun. - 1968. - Vol.6, N 10. - P.715-719.
16. Ehses K.H., Bock H., Fisher K. The Temperature Dependence of the Debye-Waller Factor in Barium Titanate // Ferroelectrics. - 1981. - Vol.37, N 1. - P.507-510.
17. Kanzig W. Röntgenuntersuchungen über die Seignettelektrizität von Barium Titanate // Helv.Phys.Acta. - 1951. - Vol.24, F.2. - S.175-216.
18. Zvirgzds J.A., Zvirgzde J.V. The Critical Behaviour of the Debye-Waller Factor in BaTiO_3 at Ferroelectric Phase Transition // Phys.status solidi,b. - 1980. - Vol.101, N 1, P.K21-K25.
19. Звиргзде Д.В., Круглова Н.А., Звиргдс Д.А. Среднеквадратичные смещения ионов бария и титана в кубической фазе монокристалла титаната бария // Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук. - 1980, вып.6. - С.51-55.
20. Рейсленд Дж.А. Физика фононов. - М., 1975. - 365 с.

Статья поступила 15 мая 1987 года.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КЕРАМИКИ ЦТСЛ, ОБРАБОТАННОЙ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ ИЛИ ЛЕГИРОВАНИЕМ

В.И.Димза, Х.Арндт *, А.А.Спрогис, А.Я.Спуле, М.Я.Ливиньш
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки
* Университет М.Лютера, Галле (ГДР)

Изучались спектры оптического поглощения в диапазоне 350-3000 нм электрооптической керамики ЦТСЛ 8/65/35, легированной Mn, Fe, Co, Cu и Eu, а также ЦТСЛ 8/65/35, восстановленной в различных восстановительных средах (в атмосфере H_2 и в вакууме).

Установлено, что добавки элементов Mn, Fe, Co, Cu в ЦТСЛ приводят к красному сдвигу края фундаментального поглощения и к увеличению поглощения в области 400-1600 нм в виде "плеч" (Mn, Fe, Co) или полос (Cu).

Обнаружен отличающийся характер спектральных зависимостей поглощения для восстановленных в атмосфере H_2 или в вакууме образцов ЦТСЛ и $SrTiO_3$, $BaTiO_3$. На основе анализа литературных данных о спектрах восстановленных и легированных монокристаллов $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ и с учетом дефектной структуры ЦТСЛ предлагается интерпретация наблюдаемых явлений.

В в е д е н и е

Приведены результаты исследования особенностей оптического поглощения в диапазоне длин волн 350-3000 нм электрооптической керамики ЦТСЛ 8/65/35, легированной Mn, Fe, Co, Cu (элементы из группы железа с д-оболочками) и Eu (из группы редких земель), а также ЦТСЛ 8/65/35, восстановленной в атмосфере H_2 и в вакууме. Актуальность таких исследований обусловлена и прикладным, и фундаментальным аспектами.

Прикладная значимость исследования возможностей изменения светопоглощающих свойств ЦТСЛ в определенной области спектра обусловлена как существующими возможностями, так и перспективами применения этого материала в оптоэлектронике [1], в частности при использовании термооптического эффекта.

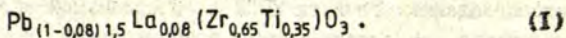
Экспериментальных исследований оптических спектров поглощения ЦТСЛ+Ме (Ме-металл) практически не имеется, за исключением работы [2], где приведена кривая светопропускания ЦТСЛ+Cu в диапазоне 400-1100 нм. Спектры оптического поглощения восстановленной ЦТСЛ, кроме работ [3,4], ни в каких других литературных источниках не приведены. В [3,4] было отмечено, что эти спектры существенно отличаются от спектров восстановленных монокристаллов $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$, причины этих отличий не выявлены.

В литературе отсутствуют теоретические расчеты оптических спектров ЦТСЛ+Ме, поэтому мы в нашей работе для интерпретации результатов о ЦТСЛ используем некоторые теоретические и экспериментальные результаты о спектрах $BaTiO_3$, $SrTiO_3 + Fe, Co$, а также восстановленных $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$.

Методика эксперимента, изготовление образцов,
их обработка и подготовка к измерениям

Методика измерений спектральных зависимостей оптической плотности. Спектральные зависимости оптической плотности $D(\lambda)$ в диапазоне 350-3000 нм измерялись на спектрофотометре "Beckman Acta". Образцы имели обычно толщину 100 или 300 мкм и отшлифованную до оптического качества поверхность. Потери на отражение в $D(\lambda)$ не учитывались. С целью выявления вклада светорассеяния в увеличение оптической плотности снималась пространственная индикатриса проходящего через образец луча света.

Технология изготовления образцов. Образцы ЦТСЛ изготавливались методом двухстадийного горячего прессования [5]. Приготовление шихты керамики состава ЦТСЛ 8/65/35, главным образом проводилось по формуле



Эмпирически установлено, для того, чтобы образцы получались наиболее прозрачными и действительно соответствовали бы формуле (I), надо добавлять сверх требуемого формулой (I) количества еще 3 мас. % PbO . Это связано с высокой летучестью Pb при температурах синтеза и спекания. Первая стадия горячего прессования проводилась в течение 0,5 часа в вакууме при $T = 970^\circ C$ и давлении 250 кг/см^2 , вторая - 20 часов в атмосфере воздуха при $T = 1150^\circ C$ и давлении 200 кг/см^2 (в наших исследованиях мы использовали также образец ЦТСЛ 8/65/35, обозначенный далее как ЦТСЛ+ Pb , который получен путем уменьшения времени выдержки на второй стадии спекания до 0,5 часа, т.е. образцы ЦТСЛ 8/65/35 с несколько большим, чем в (I), количеством Pb).

Добавки Me вводились в шихту в виде оксидов MnO_2 , Fe_2O_3 , CuO , Co_2O_3 , Eu_2O_3 сверх обычной для ЦТСЛ 8/65/35 стехиометрии в количествах 0,0I; 0,I; I мол. %.

Особенности подготовки восстановленных образцов ЦТСЛ к эксперименту. Для получения восстановленных образцов ЦТСЛ были применены две установки, в одной из них образцы находились в ампуле, из которой во время обработки откачивался воздух, вакуум поддерживался постоянным 10^{-4} торр; в другой - в плотно закрытой капсуле из нержавеющей стали в присутствии C_6H_7 . В обоих случаях степень восстановления увеличивалась путем повышения температуры восстановления T_d при постоянном времени выдержки $t_d = 4$ часа.

Восстановительные условия в обеих установках оказались довольно различны, о чем можно было судить по отличающимся спектральным зависимостям оптической плотности и по некоторым другим характеристикам образцов ЦТСЛ, восстановленных в этих условиях.

Образцы, восстановленные в вакууме, характеризовались в большей или меньшей степени выраженным (в зависимости от T_d) градиентом свойств по толщине. Путем постепенного послойного сшлифования с последующим исследованием состава и структуры (рентгенографический, нейтронно-активационный анализы) этих слоев обнаружено, что верхний слой, белого цвета,

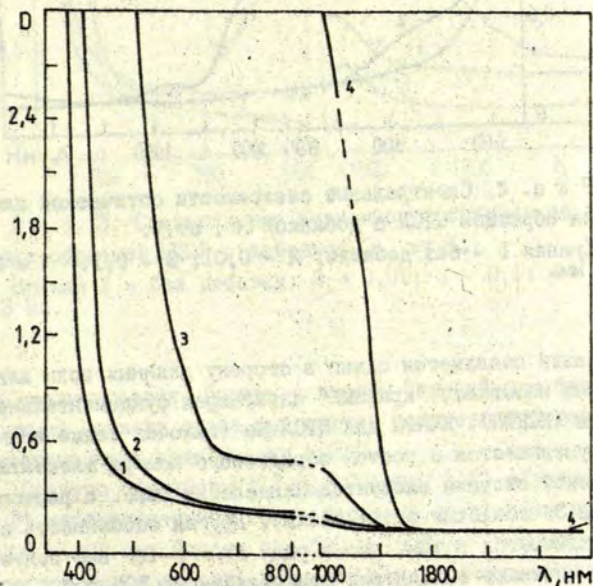
является смесью ZrO_2 и TiO_2 , т.е. этот слой характеризуется практически полным отсутствием свинца. Под верхним слоем находится слой со структурой перовскита и с потерями только кислорода, с параметром решетки, в пределах ошибок, равным параметру решетки невозстановленных образцов керамики ЦТСЛ. Для оптических исследований мы использовали образцы с сошлифованным слоем ZrO_2 и TiO_2 . При $T_d > 700^\circ C$ потери свинца можно было обнаружить уже по всей толщине образца, по крайней мере, при толщине образцов до 1 мм.

В то же время для образцов, восстановленных в атмосфере C_6H_7 , градиента свойств по толщине не наблюдалось. Только при $T_d > 700^\circ C$ восстановленные образцы характеризовались потерями свинца. При $T_d < 700^\circ C$ параметр ячейки соответствовал параметру невозстановленного исходного образца ЦТСЛ 8/65/35, потерь Pb не обнаружено, эти образцы применялись для оптических исследований без дополнительной сошлифовки слоев. Такое различное поведение указанных свойств образцов при восстановлении в вакууме и атмосфере H_2 можно понять, как мы считаем, из учета двух обстоятельств. Во-первых, это обусловлено различными парциальными давлениями кислорода (p_{O_2}) и Pb (p_{Pb}) в ампуле на вакуумном стенде ($p_{O_2}^{vak}$, p_{Pb}^{vak}) и в капсуле с H_2 ($p_{O_2}^{H_2}$, $p_{Pb}^{H_2}$), т.е. имеет место $p_{O_2}^{vak} \gg p_{O_2}^{H_2}$ и $p_{Pb}^{vak} < p_{Pb}^{H_2}$. Во-вторых, диффузия свинца при определенной температуре облегчается появлением вакансий кислорода V_{O_2} . Не исключено и то, что внедрение H_2 в решетку так же влияет на диффузию свинца, как и O_2 . (Аналогичные эффекты получены также и при использовании вместо C_6H_7 обычной воды $-H_2O$, т.е. это указывает на то, что здесь отсутствует влияние углерода.)

Экспериментальные результаты измерений спектральных зависимостей оптического поглощения образцов ЦТСЛ

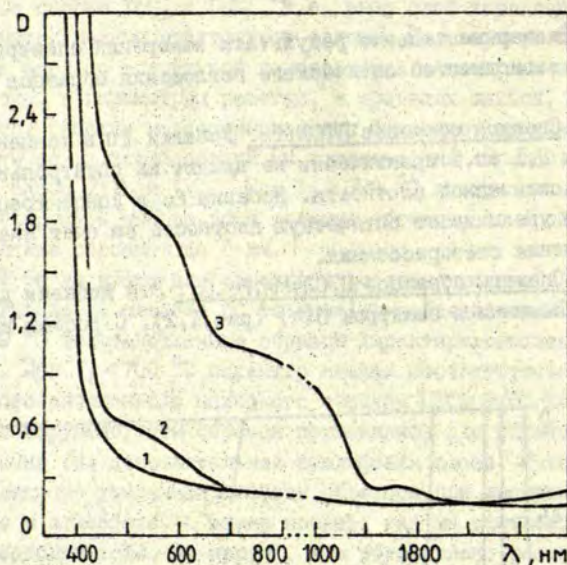
Спектры образцов ЦТСЛ+Eu. Добавки Eu в концентрациях 0,01 и 0,1 ат. % практически не влияют на спектральные зависимости оптической плотности. Добавка Eu в концентрации 1 ат. % сильно увеличивает оптическую плотность за счет значительного увеличения светорассеяния.

Спектры образцов ЦТСЛ+Mn, Fe, Co. Эти добавки дают похожие изменения в спектрах $D(\lambda)$ (рис. 1, 2). С ростом concentra-



Р и с. 1. Спектральные зависимости оптической плотности $D(\lambda)$ для образцов ЦТСЛ с добавкой Mn, ат. %.

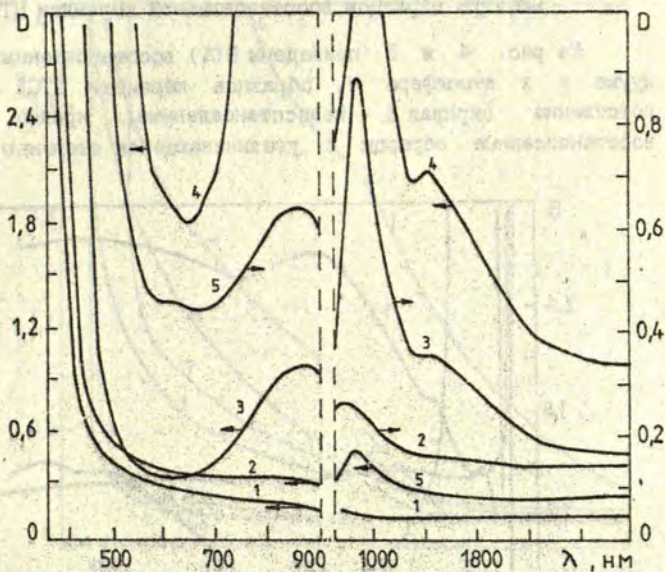
Кривая 1 - без добавки; 2 - 0,01; 3 - 0,1; 4 - 1,0.
 $d = 3$ мм.



Р и с. 2. Спектральные зависимости оптической плотности $D(\lambda)$ для образцов ЦТСЛ с добавкой Co , ат. %.

Кривая 1 - без добавки; 2 - 0,01; 3 - 0,1. $T = 20^\circ \text{C}$.
 $d = 3 \text{ мм}$.

ции добавки появляется сдвиг в сторону длинных волн или, как его иначе называют, "красный" сдвиг края фундаментального поглощения (КСКФП). КСКФП для ЦТСЛ+Ме (включая также и Cu , см. рис. 2) уменьшается с ростом порядкового номера элемента в периодической системе элементов Менделеева (т.е. с ростом заполнения $3d$ -оболочки электронами). Другая особенность спектров заключается в том, что в ряду $\text{Mn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Co}$ все более отчетливо начинают выделяться три области ($\approx 500\text{--}600$, $700\text{--}1000$ и $1400\text{--}1800 \text{ нм}$) поглощения в виде "плеч", причем для ЦТСЛ+Мн первое плечо ($500\text{--}600 \text{ нм}$) выделяется слабо из-за перекрытия его КСКФП, а третье ($1400\text{--}1800 \text{ нм}$) при данных концентрациях еще не выделяется, т.е. интенсивность последнего в ряду Mn ,



Р и с. 3. Спектральные зависимости оптической плотности $D(\lambda)$ для образцов ЦТСЛ с добавкой Cu, ат. %.

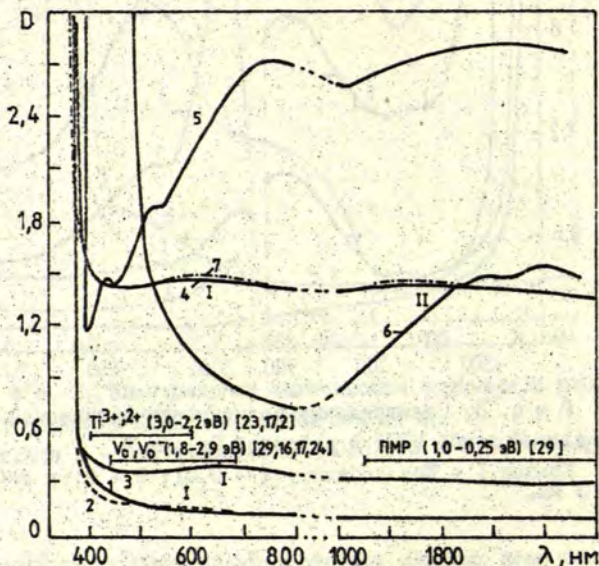
Кривая 1 - без добавки; 2 - 0,01; 3 - 0,1; 4 - 1,0.
 $d = 3$ мм.

Fe, Co увеличивается. Первое и второе "плечи" при больших концентрациях добавки слабо выделяются вследствие более сильной концентрационной зависимости КСЖП.

Спектры образцов ЦТСЛ+Cu. Спектры $D(\lambda)$ образцов ЦТСЛ+Cu (рис.3) характеризуются тремя полосами поглощения при 600, 700-900, 1400 нм. Полосы при 600 и 1400 нм отчетливее проявляются при более высоких концентрациях добавки. Сдвигается также край фундаментального поглощения.

Спектры образцов восстановленной керамики ЦТСЛ

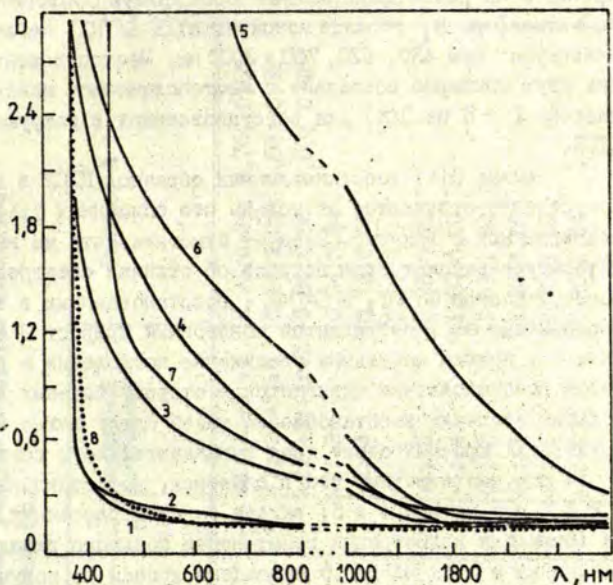
На рис. 4 и 5 приведены $D(\lambda)$ восстановленных в вакууме и в атмосфере H_2 образцов керамики ЦТСЛ соответственно (кривая I - невосстановленные, кривые 2,3,4,5-восстановленные образцы с увеличивающейся степенью вос-



Р и с. 4. Спектральные зависимости оптической плотности $D(\lambda)$ восстановленных в вакууме образцов ЦТСЛ.

Кривая I - для невосстановленного образца; кривые 2,3,4 - для образцов с увеличивающейся степенью восстановления; 5,6 - для восстановленных образцов монокристаллов $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$ соответственно; 7 - то же, что на кривой 4, но при 85 K (остальные $D(\lambda)$ измерены при 20 °C). Цифрами I и II обозначены места проявления слабых максимумов в спектрах восстановленного образца ЦТСЛ. $d = 1$ мм.

— спектральные диапазоны проявления механизмов поглощения, обусловленных Ti^{3+} и Ti^{2+} ; V_0^- и V_0^{2-} ; поляронами малого радиуса (PMP).



Р и с. 5. Спектральные зависимости оптической плотности $D(\lambda)$ восстановленных в атмосфере H_2 образцов ЦТСЛ.

Кривая 1 - для невосстановленного образца; 2,3,4,5 - для образцов с увеличивающейся степенью восстановления; 6 - для образца, восстановленного, а затем окисленного на воздухе при $T = 1100^\circ C$ в течение 3 часов, 7 - для образца с добавкой Pb; 8 - для образца, облученного γ -лучами (доза 10^7 рад.). $T = 20^\circ C$. $d = 1$ мм.

становления). Восстановленные в вакууме образцы (см.рис.4) характеризуются повышенными значениями светопоглощения без выраженных полос во всей исследуемой области спектра. Однако можно выделить две спектральные области 500-800 нм и 1000-1200 нм, обозначенные на рис.4 цифрами I и II, где (особенно при азотных температурах, см., напр., кривую 7, снятую при ≈ 85 K, которая характеризует, как и кривая 4, один и тот же образец) можно заметить наличие слабых, пологих максимумов.

Кривая 5 на рис.4 представляет собой кривую $D(\lambda)$ восстановленного в атмосфере H_2 образца монокристалла $SrTiO_3$. Наблюдаются 4 максимума: при 430, 520, 760 и 2000 нм. Местоположение последних двух примерно совпадает с местоположением максимумов (областей) I и II на $D(\lambda)$ для восстановленных в вакууме образцов ЦТСЛ.

Кривые $D(\lambda)$ восстановленных образцов ЦТСЛ в атмосфере H_2 существенно отличаются от только что описанных $D(\lambda)$ для восстановленных в вакууме. Следует отметить, что мы не нашли в литературе рассмотрение вопроса об отличии спектров образцов монокристаллов $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$, восстановленных в вакууме или в атмосфере H_2 . Наблюдается монотонный прирост D с уменьшением λ , причем начальное увеличение поглощения с ростом степени восстановления сдвигается в сторону больших λ . При больших степенях восстановления такой сдвиг можно интерпретировать как "красный" сдвиг края фундаментального поглощения.

Еще раз отметим, что в спектрах, представленных кривыми 1,2,3,4 и 5 на рис.4 и 5, вклада в светорассеяния нет. В то же время для иллюстрации возможности большого вклада такого механизма в $D(\lambda)$ на рис.5 приведена кривая 6, полученная для образца вначале восстановленного, а затем окисленного путем выдержки в течение 8 часов при $T = 1100^\circ C$ в атмосфере воздуха. Образец характеризуется некоторыми потерями свинца, но решетка еще перовскитовая. Для этого образца все изменения оптической плотности обусловлены увеличением рассеяния - образец "помутнел", хотя окраску не изменил. Кривая 7 на рис.5 показывает спектральную зависимость оптической плотности образца ЦТСЛ+Pb. Образец имеет красный оттенок, но также характеризуется относительно большим ($\approx 50\%$) вкладом в D -рассеяние. Наконец, кривая 9 обозначает спектральную зависимость оптической плотности образца ЦТСЛ, облученного γ -лучами (10^7 рад.). $D(\lambda)$ этого образца характеризуется также некоторым "красным" сдвигом края фундаментального поглощения, и некоторым "просветлением" в области 600-2600 нм.

Т а б л и ц а

Характерные зарядовые состояния и ионные радиусы некоторых элементов
группы железа [8]

Поряд- ковый номер в сист. Менде- леева	Эле- мент	K	L	M	N	O	P	Зарядовые состояния	Радиус, Å
		I	2	3	4	5	6		
22	Ti	2	2 6	2 6 2	2			+I; +2; +3; +4	0,96; 0,94; 0,76; 0,68
24	Cr	2	2 6	2 6 5	I			+I; +2; +3; +6	0,81; 0,89; 0,63; 0,52
25	Mn	2	2 6	2 6 5	2			+2; +3; +4; +7	0,80; 0,66; 0,60; 0,46
26	Fe	2	2 6	2 6 6	2			+2; +3	0,74; 0,64
27	Co	2	2 6	2 6 7	2			+2; +3	0,72; 0,63
28	Ni	2	2 6	2 6 8	2			+2	0,69
29	Cu	2	2 6	2 6 IO	I			+I; +2	0,96; 0,72
40	Zr	2	2 6	2 6 IO	2 6 2...	2		+I; +4	I,09; 0,79
56	Ba	2	2 6	2 6 IO	2 6 IO..	2 6		+I; +2	I,53; I,34
57	La	2	2 6	2 6 IO	2 6 IO..	2 6 I..	2	+I; +3	I,39; I,16
63	Eu	2	2 6	2 6 IO	2 6 IO 7	2 6...	2	+3; +2	0,95; I,09
82	Pb	2	2 6	2 6 IO	2 6 I4	2 6 IO	2 2	+2; +4	I,20; 0,84

Обсуждение результатов

ЦТСЛ+Eu. Отсутствие изменений на зависимостях $D(\lambda)$ при введении в образец ЦТСЛ Eu в количестве 0,01 и 0,1 ат. % можно объяснить близость ионных радиусов Eu и La, с одной стороны, и одинаковой валентностью - с другой (см. табл.). При концентрации 1 ат. %, некоторое количество Eu оседает, вероятно, на границах зерен, обуславливая сильное увеличение светорассеяния. При введении Eu мы, правда, рассчитывали не столько на изменения светопоглощающих свойств, сколько на появление сигнала ЭПР, поскольку в некоторых других матрицах ЭПР от Eu служил хорошим зондом при исследовании свойств кристаллов. Однако нами не обнаружен сигнал ЭПР образцов ЦТСЛ+Eu.

ЦТСЛ+Mn, Fe, Co, Cu. Как уже было отмечено во введении, с учетом возможностей применения ЦТСЛ в оптоэлектронике важно исследовать изменения спектров оптического поглощения при введении в керамику соответствующих модификаторов. Как следует из спектров, приведенных выше, для ЦТСЛ+Mn, Fe, Co и Cu введения модификаторов приводит к КСКФП и появлению дополнительного поглощения в виде "плеч" (Mn, Fe, Co) или максимумов (Co, Cu) в области 500-3000 нм. Можно предположить, что в общем случае для всех составов ЦТСЛ+Mn, Fe, Co и Cu должны наблюдаться три более или менее выраженные области в виде "плеч" или максимумов поглощения: при 500-600, 700-1000 и 1400-1800 нм. Для ЦТСЛ+Co, Cu при достаточно высокой концентрации проявляются все три области, а для ЦТСЛ+Mn первый максимум перекрывается КСКФП, а третий еще не проявляется, т.е. в ряду Mn-Fe-Co-Cu при постоянном заполнении 3d-оболочки имеет место тенденция уменьшения первого максимума и увеличения третьего и одновременно уменьшения КСКФП. Для более четкой проверки этих предположений необходимо исследовать влияние легирования на оптические свойства ЦТСЛ всеми элементами из группы железа V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

Интерпретация полученных спектров ЦТСЛ+Me является весьма сложной задачей и, к сожалению, на данное время еще в полном объеме не выполнимой. Выполнение такой задачи, как мы

представляем, может быть, осуществимо в два этапа. Первый - это определение физических характеристик (параметров) структуры и строения, причем, с учетом нескольких координационных сфер дефекта, появившегося в результате внедрения активатора. В частности, необходимо определить место локализации (междоузлие или узел) примесного атома, его валентность (зарядовое состояние), способ компенсации избыточного заряда иона-комплексобразователя и т.д. Второй - проведение расчета электронных термов активированного кристалла одним из наиболее подходящих для данной ситуации методов (МО ЛКАО, X_2 - метод Слэтера - Джонсона, метод кристаллического поля [6,7]), полученные результаты сопоставить с экспериментальными. Однако реализация этих этапов для ЦТСЛ+Me затруднена. Одна из трудностей заключается, например, в том, что на данное время достоверно не определена дефектная структура ЦТСЛ даже в отсутствие активатора, а внедрение последнего еще более осложняет ситуацию. В случае же определения строения такого комплекса (активатор-окружение), его строение, вероятно, окажется настолько сложным, что расчеты будут очень трудоемкими. Поэтому мы в нашей работе вместо полного проведения первого этапа лишь проанализировали особенности возможных дефектных комплексов в ЦТСЛ+Me, а вместо второго этапа провели анализ литературных данных об экспериментальных результатах и о расчетах, полученных при исследовании $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ +Me. Так как ввиду одинакового строения решетки (перовскит) $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и ЦТСЛ все-таки есть повод предполагать, что некоторые электронные переходы в некоторых ABO_3 -материалах могут быть одинаковыми.

Из приведенных в таблице ионных радиусов элементов группы железа в соответствующем зарядовом состоянии [8] и с учетом того, что по Голдшмиту [9] ионные радиусы составных элементов перовскита не должны отличаться более чем на 20%, следует, что элементы Mn, Fe, Co и Cu могут встраиваться в решетку преимущественно вместо Ti^{4+} (Zr^{4+}). Если при этом соответствующие зарядовые состояния +2 и +3; +2 и +3; +2 и +3; +2 (см. табл.), то указанные элементы в ЦТСЛ выступают как акцепторы, хотя в литературе упоминаются и другие значения зарядо-

вого состояния, в частности, для Fe, встроенного в SrTiO_3 , вместо Ti^{4+} рассматриваются зарядовые состояния +I и +5 [10], для Co в $\text{BaTiO} + \text{I}$ [11,12]. Поэтому возможны, правда, с меньшей вероятностью, также и случаи внедрения этих элементов в решетку A, и выступления их в качестве доноров. Как и для $\text{BaTiO}_3 + \text{Me}$ [13], компенсация заряда в ЦТСЛ при внедрении Me в решетку в акцепторном состоянии, учитывая специфику дефектности ЦТСЛ в зависимости от технологических факторов (температура и окислительно-восстановительные условия при синтезе, скорости охлаждения после синтеза и др.), может осуществляться одним из следующих способов (или их комбинациями).

1. Увеличением концентрации кислородных вакансий V_{O_2} (выступающих, как обычно, донорами).

2. Уменьшением концентрации вакансий свинца V_{Pb} (акцептора).

3. Появлением соответствующей концентрации свободных дырок. В случае же внедрения Me^{n+} в Pb, La (Ti Zr)O_3 в донорном состоянии (т.е. если $n > 2$ для $\text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Pb}$ или $n > 4$ для $\text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$) способы компенсации могут быть следующие:

1. Увеличение концентрации V_{Pb} .

2. Уменьшение концентрации V_{O_2} .

3. Появление свободных электронов.

4. Переходы $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$; Ti^{2+} .

5. Увеличение доли ионов La^{3+} , внедренных в подрешетку В La_B^{3+} (на возможность внедрения La^{3+} в подрешетку В, особенно при $X \geq 8$ ат.%, указано, в частности, в [14].) Как видно из изложенного, задача о построении модели кластера дефекта ($\text{Me}^{4+} +$ ближайшее окружение, содержащее в принципе La_A^{3+} , La_B^{3+} , V_A , V_B , V_O , Ti^{3+} , Ti^{2+}) является сложной и трудоемкой; требуются измерения ЭПР, ЯМР, ЯКР, рентгенографические, диэлектрические и другие.

Здесь мы считаем необходимым остановиться на факте малости или отсутствия сигнала ЭПР в ЦТСЛ+Me, хотя в $\text{BaTiO}_3 + \text{Me}$, $\text{SrTiO}_3 + \text{Me}$ элементы группы железа дают сигнал ЭПР (в частности, об этом говорится в [12,15,16,17,18]). Как известно, исследования ЭПР дают информацию о структуре и симметрии исследуемого

дефекта. Относительно причин отсутствия сигнала ЭПР для ЦТСЛ+Me мы имеем два предположения:

1. Наличие таких окислительно-восстановительных условий при синтезе керамики, которые способствуют образованию непарамагнитного примесного состояния.

2. Наличие протяженных плоскостных дефектов. Эта идея была выдвинута, в частности, в [19] для объяснения отсутствия сигнала ЭПР в восстановленном TiO_2 . При восстановлении образуются протяженные плоскостные дефекты, вдоль которых октаэдры соединены гранями. Октаэдры, как предполагают в [19], замещены ионами, связанными катион-катионной ковалентной связью, чьи электронные состояния являются непарамагнитными. Подобные идеи для $PbTiO_3 + Fe^{3+}$ изложены в [20], а наличие протяженных дефектов в ЦТСЛ обсуждается в [21].

На основе литературного анализа экспериментальных и теоретических расчетов и данных о восстановленных и легированных $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ можно выделить возможные и для восстановленного, и легированного ЦТСЛ механизмы:

1) поглощение и соответствующие электронные переходы, созданные при легировании Me в видимой и ИК-области;

2) "красный" сдвиг края фундаментального поглощения.

По 1-му пункту можно сказать, что в данных, приводимых авторами в различных работах, имеется очень большой разброс по величинам энергий для полос поглощения, обусловленных электронными переходами, возникающими при введении Co или Fe в один и тот же материал ($BaTiO_3$ или $SrTiO_3$). Но этому можно найти объяснение. Некоторые авторы, в частности [22,23], приписывают ту или иную полосу поглощения какому-то дефекту в $ABO_3 + Me$. Исходя из анализа спектров Me в относительно простых двухкомпонентных соединениях (MeO, AB) и из соображения, что в некоторых таких соединениях местонахождение каких-то полос повторяется, делается вывод о возможности существования такого поглощения и в других, уже более сложных соединениях. В по-

следние 5-10 лет для получения более точных результатов началось применение методов X_α кристаллического поля, МК ЛКАО [6,7], более точно учитывающих реальную структуру перовскита. Поэтому, как отмечено в [12,24,25], при исследовании спектров в $\text{SrTiO}_3 + \text{Co}$ экспериментальные результаты дают уже более хорошее согласие с расчетами. Все-таки воспользоваться этими теоретическими расчетами, проведенными для SrTiO_3 , $\text{BaTiO}_3 + \text{Me}$, при интерпретации зависимостей $D(\lambda)$ для ЦТСЛ+Ме, не представляется возможным; спектральные зависимости для обоих случаев имеют очень отличительные черты. Как следует из вышеприведенных рассуждений, это, вероятно, обусловлено слишком различным и сложным строением ЦТСЛ и ЦТСЛ+Ме по сравнению со строением BaTiO_3 , SrTiO_3 и BaTiO_3 , $\text{SrTiO}_3 + \text{Me}$. Однако идеи о механизмах КСКФП и механизмах поглощения восстановленных SrTiO_3 и BaTiO_3 (пункт 2), как мы считаем, и как будет показано ниже, можно в некоторой степени использовать и для ЦТСЛ.

Как следует из литературы, для интерпретации КСКФП, который в той или иной степени наблюдается в ЦТСЛ+Ме (рис.1, 2 и 3), ЦТСЛ+Pb (рис.5, кривая 7), ЦТСЛ γ (рис.5, кривая 9) и ЦТСЛ, восстановленном в атмосфере H_2 (рис.5, кривые 2, 3, 4 и 5), можно выделить три механизма увеличения поглощения: а) поглощение состояниями, обусловленными наличием комплексов типа $\text{Me}^{+n} - V_0$ (где $n = 1, 2, 3$) [13,26]; б) поглощение состояниями, обусловленными наличием Ti^{3+} и Ti^{2+} [16,17,22,23] и в) поглощение заряженными центрами, в том числе примесями как таковыми [27]. Однако без специальных экспериментов преимущество того или иного механизма в том или другом случае пока нельзя выделить.

Восстановление образцов ЦТСЛ

Наиболее интересными и существенными особенностями спектров оптической плотности восстановленных образцов ЦТСЛ, нуждающимися в интерпретации, как следует из экспериментальных результатов, являются:

1. Наличие полос в спектрах восстановленного SrTiO_3 и отсутствие их (или наличие очень слабо выраженных) в спектрах восстановленного образца ЦТСЛ.

2. Отличие спектров $D(\lambda)$ восстановленного в вакууме и атмосфере H_2 образца ЦТСЛ (рис.4 и 5).

3. Отсутствие для восстановленного в вакууме и наличие для восстановленного в атмосфере H_2 образца ЦТСЛ "красного" сдвига края фундаментального поглощения.

Относительно 1-го пункта мы предполагаем, что процессы светопоглощения восстановленных в вакууме образцов ЦТСЛ и SrTiO_3 , BaTiO_3 определяется качественно похожими механизмами, только в ЦТСЛ полосы, обусловленные различными механизмами, очень размыты. Действительно, как видно из различных источников [16,17,22,23,28,29], увеличение поглощения в спектрах восстановленных образцов SrTiO_3 и BaTiO_3 , начиная от края фундаментального поглощения в сторону увеличения λ , может быть объяснено следующими механизмами поглощения: 1) поглощением Ti^{3+} или Ti^{2+} в области спектра 399-500 нм; 2) поглощением V_0^{+} и V_0^{2+} в области спектра 500-700 нм и 3000-6000 нм; 3) поглощением поляронами малого радиуса в области 0,15-0,7 эВ. Области последних двух механизмов можно заметить в спектре восстановленного образца ЦТСЛ (см.области I и II на рис.4). Нельзя обнаружить полосы в области спектра, в которой обычно для образцов SrTiO_3 и BaTiO_3 поглощение связано с наличием Ti^{3+} и Ti^{2+} . Размытие спектров $D(\lambda)$ для восстановленного образца ЦТСЛ, вероятно, определяется более сложным и разнообразным строением соответствующих центров поглощения.

Относительно пунктов 2 и 3 следует, по-видимому, допустить, что при восстановлении в атмосфере H_2 , кроме образования V_0^{+} , происходит и интенсивное внедрение H_2 в решетку. Последнее, возможно, способствует каким-то образом тому, что в $D(\lambda)$ поглощение центрами F-типа (V_0^{+} с электронами) стало менее интенсивным, а увеличилось поглощение, связанное одним из трех вышеперечисленных механизмов, обуславливающих КСКФЛ. Согласно существующим представлениям о возможных

механизмах этого явления естественно остановиться на б) и в) (см. выше). Следовательно, внедрение H_2 в решетку способствует возникновению заряженных центров или увеличению концентрации Ti^{2+} и Ti^{3+} и соответственно уменьшению $V_{O_2}^-$, $V_{O_2}^{--}$, что и приводит к усилению поглощения при более коротких волнах.

В заключение обсуждения результатов исследования спектров образцов ЦТСЛ, восстановленных в атмосфере H_2 , надо сделать оговорку, что в этой статье мы обошли вниманием механизм поглощения, связанный с поглощением ОН-группами при $\approx 2,7-2,8 \mu$, и на рисунках это пик поглощения даже не показали, хотя он в большей или меньшей степени (большей, конечно, для восстановленных в атмосфере H_2) имеет место на всех кривых зависимостей $D(\lambda)$, так как этот вопрос мы тоже не поставили в задачу предлагаемой работы.

З а к л ю ч е н и е

1. Показано, что добавки в образцы ЦТСЛ элементов Mn, Co дают похожие изменения (относительно бесполое увеличение поглощения) зависимостей $D(\lambda)$, что обусловлено, по всей вероятности, похожим механизмом встроения этих элементов в решетку ЦТСЛ в подрешетку В. Добавка Cu приводит к появлению полос в спектрах поглощения образцов ЦТСЛ+Cu. Для всех исследованных составов ЦТСЛ+Me наблюдается КСКФП. В работе обсуждены возможные причины его появления.

2. Обнаружен качественно отличающийся характер спектральных зависимостей поглощения для образцов ЦТСЛ, восстановленных в атмосфере H_2 и в вакууме. На основе анализа литературных данных и с учетом особенностей дефектности ЦТСЛ, предлагается интерпретация, согласно которой спектры, восстановленных в вакууме образцов ЦТСЛ обусловлены поглощением центрами Ti^{3+} , Ti^{2+} , $V_{O_2}^-$ и $V_{O_2}^{--}$ и поляронами малого радиуса. Для восстановленных в атмосфере H_2 образцов ЦТСЛ из-за внедрения H_2 в решетку уменьшается вклад в поглощение поляронами малого радиуса и центрами $V_{O_2}^-$, $V_{O_2}^{--}$ и увеличивается вклад других механизмов поглощения, приводящих к появлению КСКФП, в частности, поглощения центрами Ti^{3+} и Ti^{2+} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Круминь А.Э. Прозрачная сегнетокерамика в качестве объекта физических исследований, оптические и электронные свойства // Фазовые переходы и сопутствующие им явления в сегнетоэлектриках. - Рига, 1984. - С.3-62.
2. Андреева В.И., Донецко Д.С., Кулинич С.Н., Базарова Л.Ф., Бессонова Н.А., Федулов В.М. Влияние некоторых технологических факторов на свойства модифицированной керамики ЦТСЛ // Метериалы для электронной техн. - Л., 1983. - С.36-43.
3. Sprogis A., Dimza V. Investigation of Dark Conductivity and Optical Absorption in Reduced PLZT // Phys.status solidi, a. - 1982. - Vol.72. - P.57-59.
4. Димза В.И. Влияние восстановления на диэлектрические, оптические и полупроводниковые свойства прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ // Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ., техн.наук. - 1982. - № 2. - С.28-35.
5. McCartney D.K., Brooks R. Hot Pressing of Large PLZT Slugs // Ferroelectrics. - 1980. - Vol.27. - P.183-186.
6. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.Е., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. - М., 1976. - 256 с.
7. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. - Л., 1976. - 365 с.
8. Handbook of Chemistry and Physics. - U.S.A. , CRC-Press. - 1976. - P.F213.
9. Яйфе Б., Кук У., Яйфе Г. Пьезоэлектрическая керамика. - М., 1974. - 375 с.
10. Michel-Calendini F.M. Interpretation of Charge Transfer Bands in Fe Doped SrTiO_3 Crystals // Solid State Commun. - 1986. - Vol.40. - P.255-260.
11. Moretti P., Michel-Calendini F.M., Godefroy G., Harid L. Studies of Co^{+} and Co^{+V} Defects in Cubic and Tetragonal BaTiO_3 Crystals According to a Molecular Orbital Model // Jap.J.Appl.Phys. - 1985. - Vol.24. - P.653-655.
12. Blazey K.W., Müller K.A. Paramagnetic Resonance and Optical Absorption of Co^{++} in SrTiO_3 // J.Solid State Phys. - 1983. - Vol.16. - P.5491-5502.
13. Lewis G.V., Catlow C.R.A. Defect Studies of Doped and Undoped Barium Titanate Using Computer Simulation Techniques // J.Phys.Chem.Solids. - 1986. - Vol.47. - P.89-97.

14. Шебанов Л.А. Особенности образования дефектов структуры прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ // Сегнетоэлектрические фазовые переходы. - Рига, 1978. - С.73-93.

15. Blazey C.W., Aguilar M., Bednorz J.G., Müller K.A. Valenceband Splitting of SrTiO_3 // Phys.Rev.B. - 1983. - Vol.27, N 9. - P.5836-5838.

16. Кулагин Н.А., Ландарь С.В., Литвинов Л.А., Толок И.В. Спектры и радиационная стойкость монокристаллов SrTiO_3 , активированных 3d- и 4f-ионами // Оптика и спектроскопия. - 1981. - Т.50, вып.5. - С.888-891.

17. Кулагин Н.А. Дефекты и центры окраски в монокристаллах титаната стронция // Физ. твердого тела. - 1983. - Т.25, вып.11. - С. 3397.

18. Berney R.L., Cowan D.L. Photochromism of Three Photosensitive Fe Centres in SrTiO_3 // Phys.Rev.B. - 1981. - Vol.23, N 1. - P.37-50.

19. Иоффе В.А. Процессы переноса в окислах переходных элементов. Проблемы современной физики. - Л., 1981. - С.100-108.

20. Balachandran R., Kutty T.R.N. Effect of Nonstoichiometry on the Stability of Fe^{3+} - V_o Defect Centres in PbTiO_3 // J.Mater.Science Lett. - 1985. - Vol.4. - P.898-901.

21. Приседский В.В., Голубицкий В.М., Бут В.Е., Климов В.В., Фельдман Н.Б. Твердые растворы цирконата-титаната свинца-лантана // Неорганические материалы. - 1981. - Т.17, № 10. - С.1857-1862.

22. Soufova P. Defect Structure of Hydrogen-Reduced BaTiO_3 with Additions of Fe, Co and Ni // Czech.J.Phys. - 1963. - Vol.B18. - P.1038-1046.

23. Александров В.И., Батыгов С.Х., Вишнякова М.А., Воронько Ю.К., Калабулова В.Ф., Ломонова Е.Е., Осико В.Б. Оптические свойства монокристаллов титаната стронция, выращенных методом Чохральского из холодного контейнера // Неорг. материалы. - 1983. - Т.19, № 2. - С.265-268.

24. Michel-Calendini F.M., Moretti P. Electronic Structures of Co(II) and Co(III) Impurities in Cubic Perovskite Hosts // Phys.Rev.B. - 1983. - Vol.27, N 2. - P.763-770.

25. Michel-Calendini F.M. Electronic Structure and Term Energy Calculations for Cubic and Axial Iron Defects in SrTiO_3 // Solid State Commun. - 1984. - Vol.52, N 2. - P.167-172.

26. Michel-Calendini F.M. Cubic to Tetragonal Phase Transition Effects on the Electronic Structures of Pure and Iron Doped Barium Titanate // Solid State Commun. - 1985. - Vol.54, N 11. - P.951-956.

27. Зенченко В.П., Винявский Э.П. Влияние примесей на междузонное поглощение света в длинноволновой области в полупроводниках // Физ.твердого тела. - 1980. - Т.22, вып.12. - С.3703-3705.

28. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл. Титанат бария. - М., 1974. - 295 с.

29. Pisenko A.V., Prosaudec S.A., Sachenko V.P. Electronic Structure of Intrinsic Point Defects in Perovskite-Type Crystals // Phys.status solidi, b.- 1986. - Vol.B7. - P.187-197.

Статья поступила 11 марта 1987 года.

ОТЖИГ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ПРОЗРАЧНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦТСЛ

А.Н.Рубулис, Г.Ж.Гринвалд, А.Р.Штернберг,
С.С.Диндун*, У.У.Улманис*, У.Ю.Ильин**

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

* Институт физики АН Латвийской ССР

** Кафедра физики Латвийской сельскохозяйственной
академии

Проведено экспериментальное исследование изотермического отжига радиационных дефектов в прозрачной сегнетокерамике цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном. Образцы подвергались воздействию электронного потока (энергия 4,5 МэВ, доза до 10^{18} эл./см²) и облучению нейтронами в горизонтальном канале ядерного реактора ИРТ (энергия нейтронов $\geq 0,1$ МэВ, доза до 10^{18} н./см²). Используя метод угловых коэффициентов, рассчитана энергия активации E_a радиационных дефектов. При облучении электронами $E_a \sim 0,1-0,3$ эВ, а в случае облучения нейтронами $E_a \sim 0,6-0,9$ эВ в зависимости от водермания лантана в керамике.

Изучение взаимосвязи, существующей между составом, структурой, физическими и химическими характеристиками материала, с одной стороны, и возможностью прогнозирования свойств, с другой, становится одним из наиболее важных проблем физики и химии твердого тела [1]. Эффективным целенаправленным методом изменения параметров вещества является облучение. Вызванные радиацией дефекты могут влиять на электронную подсистему и стабильность решетки и взаимодействовать с дефектами, существующими в материале до облучения.

Исследование отжига радиационных дефектов в прозрачной сегнетокерамике цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном (ЦТСЛ), является продолжением цикла работ по изучению влияния ионизирующего излучения на физические свойства сегнето-

электриков с различной степенью упорядочения структуры [2-4]. Если концентрация дефектов в твердом теле при данной температуре превышает равновесный уровень, то дефекты могут взаимодействовать, таким образом уменьшая свободную энергию кристалла. Это означает, что изменения свойств твердого тела вследствие радиационного дефектообразования зависят от длительности процесса реакции между дефектами. Изменения осуществляются быстрее при более высокой температуре, и при значительном ее повышении дорадиационные свойства вещества могут восстановиться полностью. Такой процесс восстановления свойств твердого тела называется отжигом. Процесс отжига, исходя из общих соображений, принято описывать уравнениями, подобными уравнениям для кинетики химических реакций. Предполагается, что для осуществления реакции, в результате которой возможно изменение свойств материала, дефекту необходимо сообщить энергию E . Доля дефектов, обладающих этой энергией, определяется экспоненциальным множителем Больцмана $\exp[-E/(kT)]$. Скорость отжига некоторого параметра E в этом случае записывается следующим выражением:

$$\frac{dP(t)}{dt} = -AP(t)^n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (I)$$

где $P(t)$ - изменение параметра в результате отжига при температуре T в течение времени t . В уравнении (I) k - постоянная Больцмана, A - константа, которая при $n = 1$ служит частотным фактором, n - согласно терминологии химической кинетики порядок реакции и E - энергия активации.

Разумеется, уравнение (I) описывает лишь один процесс отжига. В твердом теле, как правило, одновременно осуществляется несколько процессов, развивающихся с различными скоростями. Процессы с меньшей энергией активации протекают быстрее и при более низкой температуре, а процессы, обладающие высокой энергией активации, с ростом температуры ускоряются.

Отжиг является одним из более эффективных методов исследования свойств радиационных дефектов [5]. По данным анализа кривых отжига можно непосредственно определить энергию активации процесса с участием радиационных дефектов, при-

водящего к изменению того или иного параметра вещества. С помощью изотермического отжига, т.е. выдержки образца при постоянной температуре T , наблюдаем изменение величины $P(t)$ со временем. В этом случае кривые отжига являются экспонентами. Энергию активации можно определить методом сечения [6].

Анализ кривых состоит в следующем. Берутся кривые отжига при температуре T_1 , T_2 и T_3 образцов с одинаковой исходной концентрацией дефектов n_0 . Используя уравнение

$$- \int dn / F(n) = t \exp [-E/(kT)], \quad (2)$$

находим, что

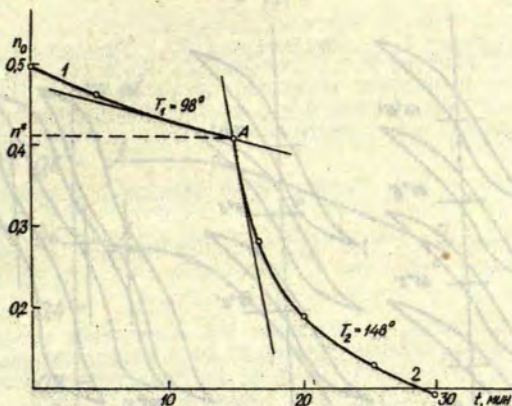
$$\ln(t_1/t_2) = (E_a/k)[1/T_1 - 1/T_2]. \quad (3)$$

Одинаковая концентрация дефектов достигается через время t_1 , если температура отжига T_1 , и через время t_2 при T_2 и т.д. При использовании этого метода необходимо иметь несколько идентичных образцов. Метод отношения угловых коэффициентов заключается в следующем (рис.1). Образец выдерживается при температуре T_1 и при этом наблюдается уменьшение концентрации дефектов от n_0 до n^* , потом температура отжига резко поднимается до T_2 и наблюдается более резкое уменьшение величины n . В точке перехода A от T_1 к T_2 строятся касательные к кривой $n(t)$. Отношение угловых коэффициентов R_1 и R_2 этих касательных характеризуется соотношением

$$\ln(R_1/R_2) = (E_a/k)[1/T_1 - 1/T_2]. \quad (4)$$

Для увеличения точности метода часто используются не два, а три-четыре разных значения температуры отжига.

Целью проведенных нами экспериментов ставилось исследование процессов изотермического отжига в образцах прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ, подвергнутых поляризующему излучению различного типа. Для исследования была выбрана керамика состава ЦТСЛх/65/35, где $x = 4-10$ ат.% лантана. Образцы подвергались воздействию электронного потока (энергия 4,5 МэВ, доза до 10^{18} эл./см²), прямому облучению в горизонтальном канале ядерного реактора ИРТ (энергия нейтронов $\geq 0,1$ МэВ, доза до 10^{18} н./см²).

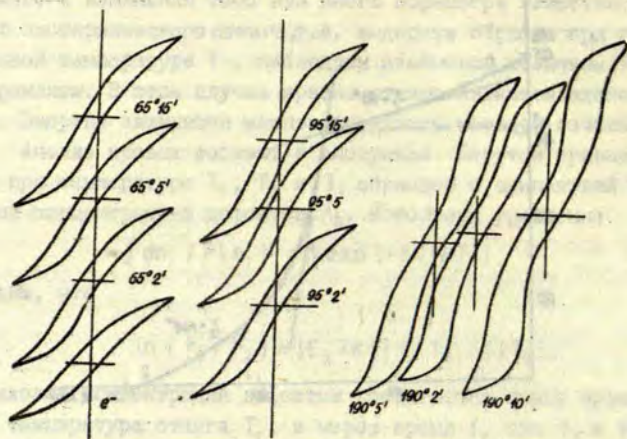


Р и с. 1. Определение энергии активации методом отношения угловых коэффициентов.

Был проведен изотермический отжиг образцов, получены петли диэлектрического гистерезиса в квазистатическом режиме по схеме Сойера - Тауэра.

Результаты и обсуждение

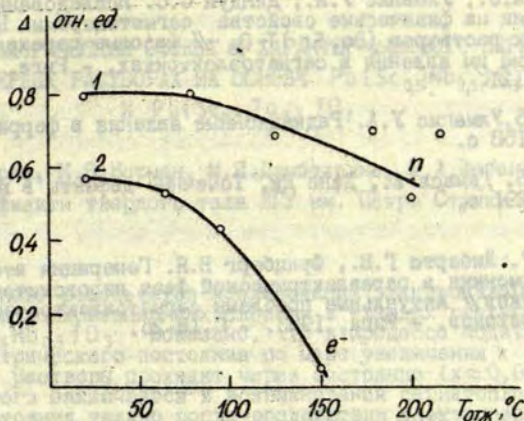
На рис.2 представлены результаты по изотермическому отжигу поляризационных свойств электрооптической сегнетокерамики ЦТСЛ с концентрацией лантана 8% (ЦТСЛ 8) после облучения электронами дозой $5 \cdot 10^{17}$ эл./см². Используя метод угловых коэффициентов (см.рис.1), построена кривая при $T = 65^\circ\text{C}$ с временами выдержки $t = 2$ мин, 5 мин и 15 мин. Затем температура отжига повышена соответственно до $T = 95$, $T = 148$ и $T = 180^\circ\text{C}$. При температуре 180°C и выдержке $t = 10$ мин наблюдается практически полное восстановление свойств данного образца (по сравнению с необлученными). Используя формулу (3), рассчитана энергия активации $E_a = 0,1-0,3$ эВ для образцов с различной концентрацией лантана.



Р и с. 2. Изменение петель диэлектрического гистерезиса в процессе изотермического отжига облученной электронами (доза $5 \cdot 10^{17}$ эл./см²) керамики ЦТСЛ 8.

Следует добавить, что согласно данным оптических измерений [7] энергия активации для керамики ЦТСЛ, облученной электронами ($6 \cdot 10^{17}$ эл./см²), составляет $E_a \approx 0,09$ эВ и сравнима с нами полученной.

На рис.3 отображен процесс восстановления поляризационных свойств керамики ЦТСЛ 8 при возрастании температуры отжига в режиме постоянного времени выдержки 15 мин. Следовательно, дефекты, образовавшиеся при облучении образца нейтронами, отжигаются при более высоких температурах. Энергия активации E_a в данном случае принимает значения 0,6-0,9 эВ. Следует также отметить, что поляризационные характеристики образцов, облученных нейтронами, после отжига в некоторой мере ухудшаются, что, однако, не наблюдается в образцах, облученных электронами. Это дополнительное свидетельство того, что физические процессы, протекающие в материале при его облучении, сложны.



Р и с. 3. Относительное изменение полной поляризации в зависимости от температуры отжига.

Кривая 1 - для ЦТСЛ 8, облученной нейтронами, кривая 2 - для ЦТСЛ 8, облученной электронами. Время отжига $t = 15$ мин.

$\Delta = \frac{P_0 - P_t}{P_0}$ - относительное изменение поляризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sternberg A., Shebanov L., Rubulis A., Grinvalds G., Kapenieks A., Sprogis A., Dindun S., Ulmanis U. Irradiation Effects on the Structure, Properties and Phase Transition in PLZT and PSN Ferroelectric Ceramics // *Ferroelectrics*.-1986.- Vol.69.-P.95-104.
2. Sternberg A. Influence of Irradiation on Physical Properties in PLZT and $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ Transparent Ceramics // *Ferroelectricität*. Martin-Luther-Universität Halle - Wittenberg.-1982.-N 2.-P.55-62.
3. Sternberg A. Shebanov L., Kapenieks A. Influence of Irradiations and Permanent Magnetic Field on Physical Properties of PLZT and PSN Transparent Ferroelectric Ceramics // *Ferroelectric Lett.*.-1984.-vol.2, N 1.-P.5-8.

4. Рубулис А.Н., Штернберг А.Р., Гринвалд Г.Ж., Капел-
ниекс А.Э., Улманис У.А., Диндун С.С. Исследование влияния
радиации на физические свойства сегнетокерамик ЦТСЛ, СНС и
твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ // Фазовые переходы и сопут-
ствующие им явления в сегнетоэлектриках. - Рига, 1984. -
С.107-121.

5. Улманис У.А. Радиационные явления в ферритах. - М.,
1984. - 158 с.

6. Гамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. - М.
1966. - 291 с.

7. Либертс Г.В., Фрицберг В.Я. Генерация второй оптиче-
ской гармоники в паразлектрической фазе перовскитовых сегнето-
электриков // Актуальные проблемы сегнетоэлектрических фазо-
вых переходов. - Рига, 1983. - С.18-25.

Статья поступила 12 июня 1987 года.

ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ХАРАКТЕР ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ $Pb(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ И $Pb(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$

Э.Х.Биркс, К.Я.Борман, М.Я.Дамбекалне, Л.А.Шебанов
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

На основе результатов исследований электрокалорического эффекта и поляризационных свойств в твердых растворах $Pb_{1-x}Ba_x(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ показано, что в процессе подавления сегнетоэлектрического состояния по мере увеличения x указанные твердые растворы проходят через состояние ($x \approx 0,04$), сущность которого заключается в возникновении сегнетоэлектрического состояния только после воздействия электрического поля при температурах ниже максимума диэлектрической проницаемости и которое характерно для таких веществ с размытым фазовым переходом, как моноклинный свинец и керамика ЦТСЛ с большим содержанием лантана. Замещение в $Pb(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ ионов Pb^{2+} ионами Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} приводит к существенному подавлению сегнетоэлектрического состояния уже при небольших концентрациях последних, а характерного для $Pb_{1-x}Ba_x(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ ($x \approx 0,04$) состояния поляризации не возникает. Полученные экспериментальные результаты обсуждаются в рамках представлений о изменении напряженностей атомных связей, обусловленных различием радиусов ионов, образующих перовскитовую подрешетку А. В случае $Pb_{1-x}Ba_x(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ ($x \leq 0,04$) дополнительные напряженности устраняются путем перераспределения ионов Sc^{3+} и Nb^{5+} .

Соединения скандоникобата свинца $Pb(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ (PSN) и скандотанталата свинца $Pb(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ (PST) являются сегнетоэлектриками со структурой перовскита, испытывающими фазовый переход I рода между сегнетоэлектрическим и параэлектрическим состояниями, степень размытия которого зависит от степени упорядочения разновалентных ионов (Sc^{3+} и Nb^{5+} в PSN и Sc^{3+} и Ta^{5+} в PST) в перовскитовой подрешетке В [1]. Возможность изменения степени упорядочения подрешетки В в PSN и PST непосредственно связана с наличием фазового перехода (ФП)

упорядочения при температуре T_n (1210 °C для PSN и 1500 °C для PST), ниже которой энергетически более выгодным является состояние с упорядоченным распределением трех- и пентавалентных ионов в подрешетке В. Однако из-за весьма низкой диффузионной подвижности указанных ионов в случае достаточно быстрого охлаждения ниже T_n ФП упорядочения не успевает произойти и при $T \ll T_n$ в PSN и PST сохраняется состояние с неупорядоченной подрешеткой В. Таким образом, в зависимости от режима изменения температуры в районе T_n можно получить образцы с различной степенью упорядочения подрешетки В, что определяет основную научную ценность исследований указанных веществ, позволяющих апробировать представления о связи степени размытия сегнетоэлектрического ФП со степенью упорядочения структуры.

Как показано в [2], большие величины электрокалорического эффекта (ЭКЭ), необходимые для разработки охлаждающих устройств [3] и преобразователей энергии [4] на основе ЭКЭ, можно получить при индуцированном электрическим полем ФП I рода. Действительно, исследования керамических образцов PSN и PST с частично упорядоченной подрешеткой В позволили выявить наличие у этих веществ ЭКЭ величиной порядка 1 °C в районе сегнетоэлектрического ФП [5,6]. При этом, однако, характерный для индуцированных электрическим полем ФП I рода скачок температуры на кривых $\Delta T(E)$ не установлен, а признаки двойных петель гистерезиса обнаружены только у образцов PST. Отсутствие характерного для ФП I рода поведения ЭКЭ и диэлектрической поляризации может быть обусловлено размытием ФП, так как в PSN даже при температурах на 50 °C выше температуры максимума диэлектрической проницаемости (T_c) для количественного сопоставления данных по исследованию ЭКЭ и диэлектрической поляризации необходимо использовать представления о неоднородном фазовом состоянии [5]. С такой точки зрения ФП в PST менее размыт и при температурах на 30 °C и более превышающих T_c , поведение ЭКЭ описывается выражением, полученным для однородной параэлектрической фазы при условии слабой нелинейности поляризации [7]:

$$\Delta T = - \frac{T}{2C_p} \frac{d\varepsilon}{dT} E^2, \quad (1)$$

где ΔT - величина изменения температуры T , обусловленного ЭКЭ, C_p - теплоемкость, ϵ - диэлектрическая проницаемость.

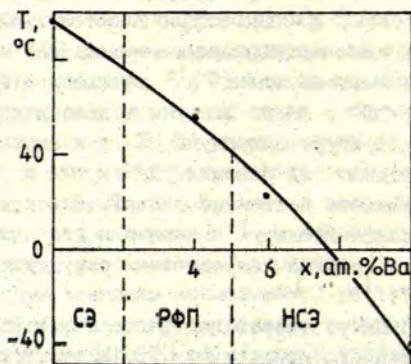
Проведенные нами исследования керамики PSN и PST, в которых небольшое количество ионов Pb^{2+} замещено изовалентными ионами Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , имеют цель не только изучить возможности смещения температуры максимума ЭКЭ в низкотемпературную область, что необходимо для решения упомянутых выше прикладных задач, но и изменить состояние поляризации в этих веществах, что дало бы дополнительную информацию для далеко еще не решенного вопроса о влиянии упорядочения структуры на размытие ФП в PSN и PST.

Образцы твердых растворов на основе PSN и PST были изготовлены путем горячего прессования [8] и имели плотность, близкую к теоретически рассчитанной. Структура и параметры решетки образцов определялись на дифрактометре ДРОН-2 при комнатной температуре. Все образцы имели однофазную перовскитовую структуру. Для твердых растворов на основе PST путем экспериментального определения интенсивности сверхструктурных дифракционных линий была также установлена степень упорядочения ионов Sc^{3+} и Ta^{5+} в подрешетке В.

Исследования ЭКЭ проводили традиционным способом: с помощью термопары измеряли изменение температуры образцов, обусловленное изменением приложенного к образцам электрического поля [9]. Поляризацию определяли по схеме Сойера - Тауэра, а температурную зависимость диэлектрической проницаемости снимали на частоте 1 кГц.

В системе твердых растворов $Pb_{1-x}Ba_x(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ (PBSN-x) по мере увеличения x наблюдается понижение T_c (рис.1), увеличение размытия максимума на кривой $\epsilon(T)$, а также подавление сегнетоэлектрического состояния при температурах ниже T_c [10]. Проведенные нами исследования ЭКЭ и диэлектрической поляризации позволили расширить представления об изменении характера ФП в рассматриваемой системе твердых растворов.

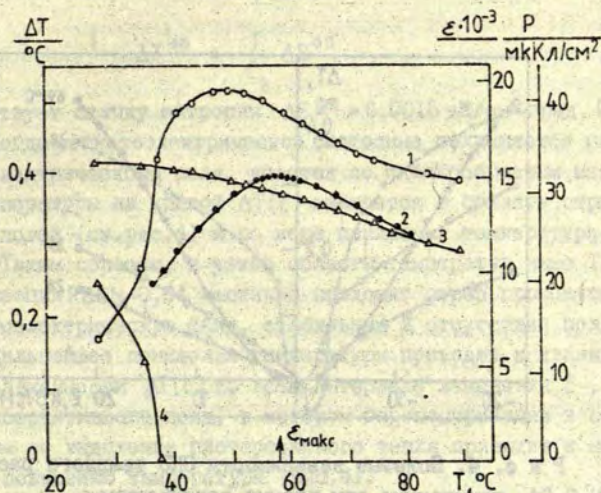
По мере увеличения x ($0 \leq x \leq 0,04$) изменения физических свойств в области ФП наиболее отчетливо проявляются в твердом растворе PBSN-0,04. Температура, при которой появляется ос-



Р и с. 1. Концентрационная зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости T_c твердых растворов $Pb_{1-x}Ba_x(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$.

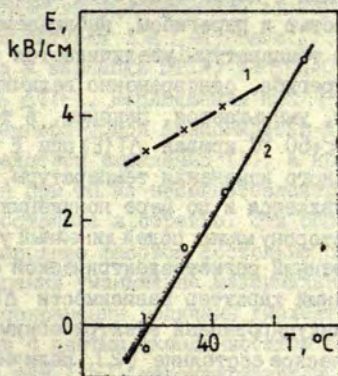
Выделены области концентраций с различным характером ФП: СЭ - "нормальный" сегнетоэлектрический ФП; РФП - фазовый переход, при котором сегнетоэлектрическое состояние возникает только в результате индуцированного электрическим полем ФП I рода при $T \leq T_c$; НСЭ - фазовый переход, при котором сегнетоэлектрическое состояние ниже T_c уже не возникает.

таточная поляризация ($T_f = 38^\circ\text{C}$), для рассматриваемого состава на 20°C ниже температуры максимума ε ($T_c = +58^\circ\text{C}$) (рис.2). Максимальная величина ЭКЭ при $E = 20$ кВ/см достигает $0,5^\circ\text{C}$, что значительно меньше величины ЭКЭ в керамике PSN. Температура максимума ЭКЭ находится между T_f и T_c и составляет $+50^\circ\text{C}$. В области температур $T \geq T_c$ наблюдаются двойные петли гистерезиса. Наклон кривой температурной зависимости критического поля $E_k(T)$, установленной по петлям гистерезиса и соответствующей ФП из несегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние ($\Delta E_{k1}/\Delta T = 145$ В/см) значительно меньше наклона зависимости $E_k(T)$ при обратном ФП ($\Delta E_{k2}/\Delta T = 420$ В/см) (рис.3).

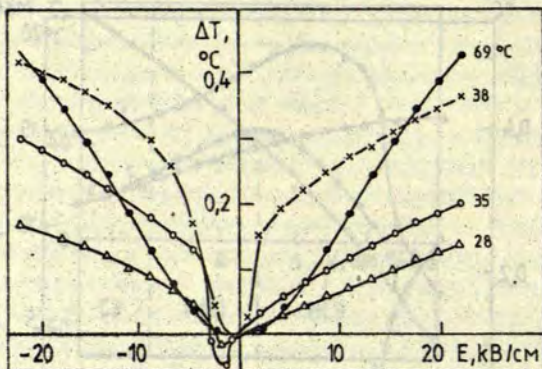


Р и с. 2. Температурные зависимости твердого раствора PBSN-0,04.

1 - ΔT при $E = 24$ кВ/см; 2 - ϵ ; 3 - $P_{\text{макс}}$ при $E = 24$ кВ/см; 4 - $P_{\text{осн}}$.



Р и с. 3. Температурные зависимости критических полей E_k твердого раствора PBSN-0,04 при ФП в сегнетоэлектрическое состояние (1) и обратно (2).



Р и с. 4. Полевые зависимости ЭКЭ твердого раствора PBSN-0,04, полученные при разных температурах.

Полевые зависимости ЭКЭ для характерных температурных интервалов представлены на рис.4. При $T = +69\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см.рис.4) $\Delta T(E)$ в районе малых E характеризуется приблизительно квадратичной зависимостью и перегибом, наблюдаемым при больших E . По мере понижения температуры увеличивается наклон кривой $\Delta T(E)$ в районе перегиба, одновременно величина поля, соответствующая перегибу, уменьшается. Наконец, в температурном интервале $T_f \leq T < +50\text{ }^{\circ}\text{C}$ кривая $\Delta T(E)$ при $E = E_k$ обнаруживает черты скачкообразного изменения температуры. Одновременно при больших полях появляется и по мере понижения температуры расширяется в сторону малых полей линейный участок зависимости $\Delta T(E)$, свойственный сегнетоэлектрической фазе [7].

Скачкообразный характер зависимости $\Delta T(E)$ непосредственно указывает на индуцированный электрическим полем ФП I рода в сегнетоэлектрическое состояние [2]. Величина скачка температуры при $T = +41\text{ }^{\circ}\text{C}$ приблизительно равна $\Delta T^{\text{ФП}} \approx 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, что согласно выражению [2]:

$$\Delta T^{\Phi\P} = \frac{T}{C_p} \Delta S^{\Phi\P} \quad (2)$$

соответствует скачку энтропии $\Delta S^{\Phi\P} = 0,0015 \text{ Дж/см}^3 \cdot \text{град}$. При $T < T_1$, когда сегнетоэлектрическое состояние сохраняется после снятия электрического поля, участок со скачкообразным изменением температуры на кривой $\Delta T(E)$ смещается в область отрицательных полей (см.рис.4) и по мере понижения температуры исчезает. Таким образом, в узкой области температур ниже T_1 переполаризация PBSN-0,04 частично проходит через промежуточную несегнетоэлектрическую фазу, стабильную в отсутствие поля при $T > T_1$. Дальнейшее понижение температуры приводит к квазилинейной зависимости $\Delta T(E)$ во всем интервале изменения E , кроме района коэрцитивного поля, в котором переполаризация и сопровождающее ее выделение гистерезисного тепла приводит к нелинейному повышению температуры (рис.4).

Приведенные выше результаты исследований ЭКЭ и поляризационных характеристик позволяют выявить тесную аналогию между характером ФП в PBSN-0,04 и в магнитообате свинца [9], а также в керамике ЦТСЛ с большим содержанием лантана [11], когда устойчивое сегнетоэлектрическое состояние возникает только в результате индуцированного электрическим полем ФП I рода при температурах $T \leq T_1 < T_c$ (табл.I). Так же как у магнитообата свинца и керамики ЦТСЛ, в PBSN-0,04 квадратичная по полю зависимость $\Delta T(E)$, наблюдаемая при $T > T_1$ и малых E , не согласуется с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости посредством выражения (1), а кривые $E_k(T)$ имеют различный наклон при ФП из несегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние и обратно. Эти особенности явно указывают на неоднородное фазовое состояние при $T > T_1$, и $E \rightarrow 0$. С такой точки зрения уменьшение максимальной величины ЭКЭ в PBSN-0,04 при сохранении величины диэлектрической поляризации по сравнению с чистым скандониобатом свинца, учитывая, что и последний при $T > T_c$ характеризуется неоднородным фазовым состоянием [5], следует рассматривать как увеличение концентрации полярной (а следовательно, уменьшение неполярной)

Т а б л и ц а I

Температуры максимума диэлектрической проницаемости (T_c), распада сегнетоэлектрической фазы (T_f), а также скачок температуры ($\Delta T^{\Phi\Pi}$) при индуцированном электрическим полем в районе T_f ФП I рода между сегнетоэлектрическим и несегнетоэлектрическим состояниями и соответствующий ему скачок энтропии ($\Delta S^{\Phi\Pi}$) для PBSN-0,04, магнониобата свинца (PMN) [9] и керамики ЦТСЛ состава 8,3/70/30 [11]

Состав	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_f, ^\circ\text{C}$	$\Delta T^{\Phi\Pi}, ^\circ\text{C}$	$\Delta S^{\Phi\Pi}, \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3 \cdot \text{град}}$
PBSN-0,04	+58	+38	0,2	$0,15 \cdot 10^{-2}$
PMN	0	-73	0,05	$0,39 \cdot 10^{-3}$
ЦТСЛ 8,3/70/30	+80	+21	0,23	$0,18 \cdot 10^{-2}$

составляющей по мере возрастания x , поскольку величина скачка температуры при индуцированном электрическим полем ФП I рода из несегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние пропорциональна концентрации неполярной составляющей фазовой смеси.

Увеличение содержания бария в системе твердых растворов PBSN- x ($x \geq 0,06$) приводит к дальнейшему снижению T_c (см. рис. I) и увеличению размытия максимума кривой $\varepsilon(T)$, однако петли гистерезиса при $T < T_c$ свидетельствуют лишь о слабо выраженной нелинейности поляризации без признаков насыщения, характерного для сегнетоэлектрической фазы. Следовательно, при $x \geq 0,06$ происходит подавление сегнетоэлектрического состояния, а максимум на кривых $\varepsilon(T)$ в этом случае, скорее всего, отражает размытый ФП в некоторое полярно-неупорядоченное состояние, весьма нечувствительное к воздействию электрического поля.

Таким образом, проведенные нами исследования твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ позволили установить, что подавление сегнетоэлектрического состояния происходит при

$x \geq 0,06$, а в некотором интервале концентрации $x \leq 0,04$ сегнетоэлектрическая фаза возникает в результате индуцированного электрическим полем ФП I рода при $T_i < T_c$, как это имеет место в магнониобате свинца и керамике ЦТСЛ. Следует подчеркнуть, что в чистом PSN с частично упорядоченной подрешеткой B при $T > T_c$ также существует неоднородное фазовое состояние [5], однако температура максимума диэлектрической проницаемости и температура, при которой появляется остаточная поляризация, в этом случае совпадают. Изменение характера ФП по мере увеличения x схематически изображено на рис.1.

Весьма своеобразное по сравнению с классическими сегнетоэлектрическими фазовыми переходами поведение физических свойств в твердом растворе PBSN-0,04 вряд ли можно непосредственно объяснить замещением ионов Pb^{2+} ионами Ba^{2+} . Более того, одинаковый характер ФП в PBSN-0,04, с одной стороны, и в магнониобате свинца и керамике ЦТСЛ, с другой - позволяет предположить, что причины, приводящие к такому ФП, во всех трех случаях одни и те же. По нашему мнению, природа ФП в магнониобате свинца и керамике ЦТСЛ определяется неоднородным распределением разновалентных ионов в подрешетке B. Представление о такой неоднородности для магнониобата свинца является естественным [12]. В случае керамики ЦТСЛ принято считать, что ионы лантана замещают ионы Pb^{2+} , при этом сохранение электронейтральности обеспечивается возникновением необходимого количества вакансий в подрешетке A или B [13]. Однако установленная на основе рентгеноструктурных исследований концентрационная зависимость так называемого параметра вытеснения α [14] в ряду твердых растворов ЦТСЛ $x/65/35$ указывает на возможное внедрение ионов лантана в узлы подрешетки B при концентрациях 5-8 мол.%. Косвенно такой вывод подтверждается поведением концентрационной зависимости dT_c/dV (dV - относительное изменение объема образца) в этом ряду твердых растворов, установленной на основе исследования смещения T_c в зависимости от величины гидростатического давления [15]. Следовательно, предположение о распределении разновалентных ионов в подрешетке B является оправданным и для керамики ЦТСЛ. Естественно, при этом дополнительно следует учесть и наличие вакансий в подрешетке B.

Подрешетку В скандониобата свинца также образуют разновалентные ионы, однако неоднородность их распределения даже в неупорядоченном состоянии не столь велика, чтобы привести к появлению свойственного для магнониобата свинца и керамики ЦТСЛ характера поляризации в районе ФП. В случае введения иона бария в подрешетку В из-за разности ионных радиусов бария ($R_{Ba^{2+}} = 1,35 \text{ \AA}$) и свинца ($R_{Pb^{2+}} = 1,22 \text{ \AA}$) возникают локальные напряжения связей, которые, по нашему мнению, могут привести к существенному перераспределению ионов скандия ($R_{Sc^{3+}} = 0,81 \text{ \AA}$) и ниобия ($R_{Nb^{5+}} = 0,70 \text{ \AA}$) в подрешетке В, позволяющему уменьшить эти напряжения. В частности, рассматривая возможность увеличения локальной концентрации ионов Nb^{5+} вокруг узла подрешетки А, содержащего ионы бария, следует из учета того, что $R_{Nb^{5+}} < R_{Sc^{3+}}$. Такое перераспределение обуславливает увеличение неоднородности расположения разновалентных ионов в подрешетке В и, следовательно, приводит к ситуации, имеющей место в магнониобате свинца, и, возможно, в керамике ЦТСЛ с большим содержанием лантана.

С такой точки зрения подавление сегнетоэлектрического состояния при $x \geq 0,06$ может рассматриваться как результат увеличения локальных напряжений, поскольку перераспределение ионов в подрешетке В, несомненно, должно иметь свои пределы, хотя бы из-за увеличения электростатической энергии, возрастающей при увеличении неоднородности распределения разновалентных ионов.

Характерно, что в керамике скандотанталата свинца рассматриваемый механизм компенсации локальных напряжений не имеет место. Размер, масса ионов Ta^{5+} больше, чем ионов Nb^{5+} , следовательно, процессы, связанные с диффузионной подвижностью ионов, составляющих подрешетку В в случае PST, затруднены, о чем свидетельствует также более высокая температура ФП упорядочения в PST по сравнению с температурой ФП в PSN. Появление локальных напряжений, обусловленных замещением ионов Pb^{2+} изовалентными ионами, приводит к существенному подавлению поляризации уже при малых их концентрациях. В частности, введение 2 ат. % бария, стронция и кальция в подрешетку А скандотанталата

Т а б л и ц а 2

Температуры максимумов диэлектрической проницаемости (T_c), ЭКЭ ($T_{\Delta T_{\max}}$), максимальная величина ЭКЭ (ΔT_{\max}), а также параметр приведенной перовскитовой ячейки (a) и параметр упорядочения (Ω^*) подрешетки В для PST и твердых растворов $Pb_{0,98}Ca_{0,02}(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$, $Pb_{0,98}Sr_{0,02}(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ и $Pb_{0,98}Ba_{0,02}(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$

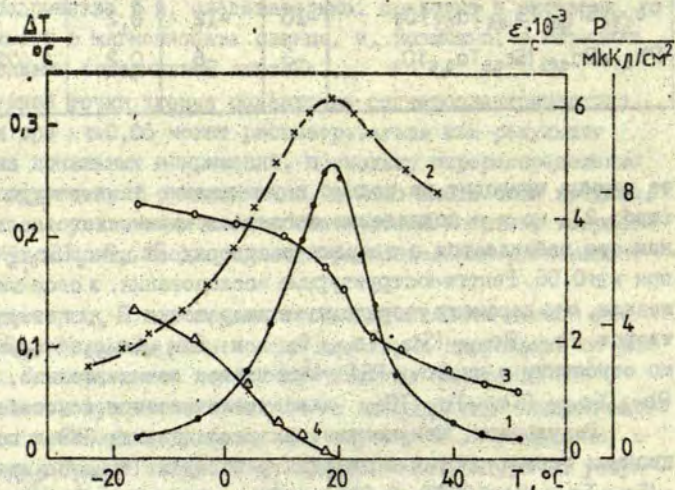
С о с т а в	T_c , $^{\circ}C$	$T_{\Delta T_{\max}}$, $^{\circ}C$	ΔT_{\max} , $^{\circ}C$	a , \AA	Ω
$Pb(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$	+25	+25	1,0	4,0716 $\pm 0,0004$	0,77 $\pm 0,02$
$Pb_{0,98}Ca_{0,02}(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$	-22	-40	0,3	4,0681	0,85
$Pb_{0,98}Sr_{0,02}(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$	-10	-12	0,2		0,70
$Pb_{0,98}Ba_{0,02}(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$	-3	-6	0,2	4,0737	0,66

та свинца приводит не только к уменьшению температуры ФТ (табл.2), но и к подавлению сегнетоэлектрического состояния, как это наблюдается в твердых растворах $Pb_{1-x}Ba_x(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ при $x \geq 0,06$. Рентгеноструктурные исследования, в свою очередь, показали, что параметр упорядочения подрешетки В для твердых растворов $Pb_{0,98}Ba_{0,02}(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ и $Pb_{0,98}Sr_{0,02}(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ по отношению к чистому PST уменьшается незначительно, а для $Pb_{0,98}Ca_{0,02}(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ даже увеличивается (см.табл.2).

Результаты, полученные при исследовании ЭКЭ и поляризационных характеристик в твердых растворах $Pb_{0,995}Ba_{0,005}x(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ (PBST -0,005) и $Pb_{0,995}Sr_{0,005}(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ (PSST-0,005) имеют большое сходство с результатами, полученными

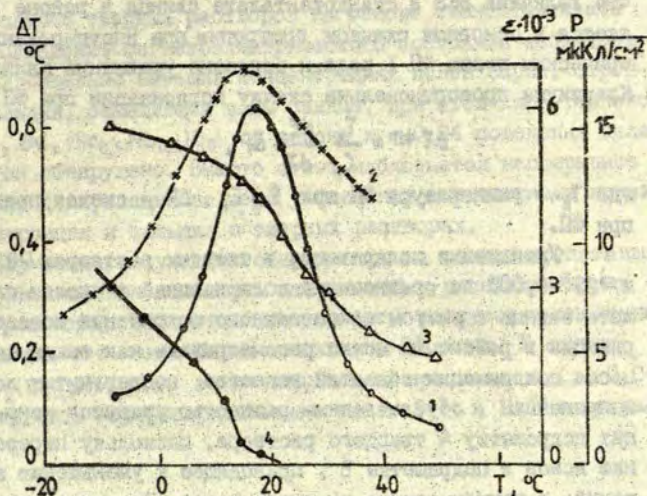
* Определено из экспериментально измеренного отношения I_{111}/I_{200} согласно [1]. Полному упорядочению подрешетки В соответствует $\Omega = 1$.

... исследовании чистого скандотанталата свинца [6]. Температурные зависимости ЭКЭ обладают довольно четкими максимумами при температурах, практически совпадающих с температурами максимумов диэлектрической проницаемости (рис.5 и 6). При этих же температурах появляется и растет в сторону низких температур остаточная поляризация. Так же как скандотанталат свинца, твердые растворы PBST-0,005 и PSST-0,005 в районе T_c имеют вытянутые по полю двойные петли гистерезиса и весьма выраженную температурную зависимость поляризации при 20 кВ/см (см.рис.5 и 6). В то же время величина максимума ЭКЭ для обоих твердых растворов значительно меньше по сравнению с величиной максимума в чистом PST и коррелирует с уменьшением поляризации (табл.3). Такая корреляция вполне закономерна, если учесть,



Р и с. 5. Температурные зависимости твердого раствора PBST-0,005.

1 - ΔT при $E = 20$ кВ/см; 2 - ϵ ; 3 - $P_{\text{макс}}$ при $E = 20$ кВ/см; 4 - $P_{0\text{см}}$.



Р и с. 6. Температурные зависимости твердого раствора PSST-0,005.

1 - ΔT при $E = 20$ кВ/см; 2 - ϵ ; 3 - $P_{\text{макс}}$ при $E = 20$ кВ/см; 4 - $P_{\text{осм}}$.

Т а б л и ц а 3

Температуры максимумов диэлектрической проницаемости (T_c) и величины ЭКЭ ($T_{\Delta T_{\text{макс}}}$), а также максимальная величина ЭКЭ ($\Delta T_{\text{макс}}$) и поляризация ($P_{\text{макс}}$ при $E = 20$ кВ/см и $T \ll T_c$) PST и твердых растворов PBST-0,005, PSST-0,005

Состав	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{\Delta T_{\text{макс}}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{макс}}, \text{МКл/см}^2$
PST	+26	+25	1,0	23
PBST-0,005	+15	+18	0,6	15
PSST-0,005	+20	+20	0,3	7

что величина ЭКЭ в скандотанталате свинца в районе T_c определяется в основном скачком энтропии при индуцированном электрическом полем ФП I рода и согласно уравнению Клапейрона - Клаузиуса пропорциональна скачку поляризации при ФП [2].

$$\Delta T_{\text{ФП}} = \frac{T_k}{C_p} \frac{dE_k}{dT} \Delta P,$$

где T_k - температура ФП при $E = E_k$, ΔP - скачок поляризации при ФП.

Уменьшение поляризации в твердых растворах PBST-0,005 и PSST-0,005 по сравнению с поляризацией в чистом скандотанталате свинца с учетом качественного сохранения поведения поляризации в районе ФП можно рассматривать как выключение из процесса поляризации областей вещества, подвергнутых локальным напряжениям, обусловленным разностью радиусов ионов, образующих подрешетку А твердого раствора, поскольку перераспределение ионов в подрешетке В, приводящее к уменьшению этих напряжений, в данном случае не имеет места. При увеличении содержания ионов бария, стронция и кальция в твердых растворах объем, охватываемый локальными напряжениями, возрастает, что приводит к подавлению сегнетоэлектрического состояния.

В ы в о д ы

В результате проведенных нами исследований ЭКЭ и поляризационных свойств твердых растворов на основе скандоникобата свинца и скандотанталата свинца, в которых небольшая часть ионов свинца была замещена изовалентными ионами бария, стронция и кальция, установлен процесс подавления сегнетоэлектрического состояния по мере увеличения концентрации указанных ионов. В твердых растворах $Pb_{1-x}Ba_x(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ при увеличении x ($x \leq 0,04$) наблюдается поведение диэлектрической поляризации, характерное для магнониобата свинца и керамики ЦТСЛ с большим содержанием лантана. При дальнейшем увеличении x ($x \geq 0,06$) установлено подавление сегнетоэлектрического состояния.

В случае твердых растворов на основе скандотанталата свинца подавление сегнетоэлектрического состояния наблюдается при значительно меньших концентрациях ионов бария, стронция и кальция, замещающих ионы свинца, при этом характерного для $Pb_{1-x}Ba_x(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ в районе $x = 0,04$ поведения поляризации не обнаружено. Вместо этого наблюдается непрерывное уменьшение поляризации по мере увеличения концентрации ионов бария, стронция и кальция в твердых растворах.

Полученные результаты обсуждаются на основе представлений о возникновении локальных напряжений в рассматриваемых твердых растворах, обусловленных разностью радиусов ионов свинца и замещающих его ионов бария, стронция, кальция. В случае $Pb_{1-x}Ba_x(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ такие напряжения при малых x ($x \leq 0,04$) компенсируются перераспределением ионов Sc^{3+} и Nb^{5+} в подрешетке В.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stenger C.G.F., Burggraaf A.J. Order-Disorder Reactions in the Ferroelectric Perovskites $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ and $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ // *Phys.status solidi, a.* - 1980. - Vol.61. - P.275-285, 653-664.
2. Биркс Э.Х. Некоторые термодинамические аспекты электрокалорического эффекта // Фазовые переходы и сопутствующие им явления в сегнетоэлектриках. - Рига, 1984. - С.171-182.
3. Бродянский В.М., Синявский Ю.В. О возможности создания холодильных установок на основе электрокалорического эффекта // Холодильная техника. - 1982. - № 7. - С.24-29.
4. Drummond J.E., Fargo V., Briscoe M., Reed H. Demonstration of a High Power Density Electrocaloric Heat Engine // *Ferroelectrics.* - 1980. - Vol.27. - P.213-218.
5. Birks E.R. The Electrocaloric Effect in $Pb(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ Ceramics // *Phys.status solidi, a.* - 1986. - Vol.94. - № 2. - P.523-527.

6. Биркс Э.Х., Борман К.Я., Шебанов Л.А. Электрокалорический эффект в сегнетокерамике $Pb(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, $Pb(Sc_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ и твердых растворах на их основе // XI Всесоюзная конференция по физике сегнетоэлектриков: Тез. докл. - Киев, 1986. - Т.2. - 292 с.
7. Биркс Э.Х., Борман К.Я., Шебанов Л.А. Электрокалорический эффект в керамике $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$ // Электронные процессы и дефекты в ионных кристаллах. - Рига, 1985. - С.167-178.
8. А.с. 692809 СССР, МКИ² С 04 В 35/00.
9. Шебанов Л.А., Капустиньш П.П., Биркс Э.Х., Звиргзс Д.А. Особенности перестройки кристаллической структуры и электрокалорического эффекта монокристаллов магнониобата свинца в области размытого фазового перехода // Кристаллография. - 1986. - Т.31, вып.2. - С.317-320.
10. Бруверис И.Э., Антонова М.К., Штернберг А.Р., Капелюк А.Э. Электрооптические и другие свойства прозрачной керамики $(Pb_{1-x}Ba_x)(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ // IX Всесоюзное совещание по сегнетоэлектричеству: Тез. докл. - Ростов-на-Дону, 1979. - 258 с.
11. Биркс Э.Х., Шебанов Л.А., Штернберг А.Р. Особенности электрокалорического эффекта в керамике ЦТСЛ // II Междугосударственный семинар-выставка "Получение, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики": Тез. докл. - Рига, 1986. - С.138-141.
12. Кириллов В.Б., Исупов В.А. Релаксационная поляризация сегнетоэлектрика $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ с размытым фазовым переходом // Изв. АН СССР. Сер. физ. - 1971. - Т.35, № 12. - С.2602-2606.
13. Hennings D., Härdtl K.H. The Distribution of Vacancies in Lanthane-Doped Lead Titanate // Math. Res. Bull. - 1971. - Vol.6, № 5. - P.329-340.
14. Шебанов Л.А. Особенности образования дефектной структуры прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ // Сегнетоэлектрические фазовые переходы. - Рига, 1978. - С.73-93.
15. Фрицберг П.А. Влияние гидростатического давления на фазовые переходы в сегнетоэлектриках сложного состава // Физ. и техн. высоких давлений. - 1982. - № 8. - С.39-42.

Статья поступила 3 декабря 1986 года

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ

 $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ И $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$

М.П.Озолиньш, Л.А.Шебанов, В.Железни *, С.Камба *,
Я.Петцелт *, П.Хлидек **

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

* Институт физики АН ЧССР

** Институт физики Карлова университета

Приводятся спектры отражения в диапазоне 30-1000 см^{-1} сегнетокерамики $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ и $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$ и сравниваются со спектрами отражения титаната и цирконата свинца и твердых растворов на их основе. Для исследованных образцов сегнетокерамики определен диапазон частот $E(\text{ITO})$ моды, которая для ряда сегнетоэлектриков является мягкой модой.

Сегнетокерамика скандониобата $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ (СНС) и кандотанталата $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$ (СТС) свинца принадлежит к группе сегнетоэлектриков из семейства перовскитов ABO_3 с размытым фазовым переходом (ФП), размытие которого зависит от степени упорядочения ионов в подрешетке В [1]. Природа размытого сегнетоэлектрического ФП в них, как и в ряде других сходных по своим свойствам сегнетоэлектриков (магнониобат свинца, сегнетокерамика ЦТСЛ), до сих пор полностью не выяснена. Инфракрасные спектры отражения наряду со спектрами рассеяния света (комбинационного, релеевского) дают информацию о вкладе колебаний решетки в диэлектрическую функцию и о механизме ФП. В этом аспекте одним из наиболее подробно исследованных материалов является титанат свинца PbTiO_3 (ТС), в котором ФП полностью объясняется концепцией мягкой моды [2,3]. Исследования цирконата свинца PbZrO_3 (ЦС) [4], твердых растворов на основе ТС и ЦС с изо- и гетеровалентным замещением ионов в ЦТС и ЦТСЛ [5,6] показывают, что вклад колебаний решетки составляет лишь часть диэлектрической восприимчивости изме-

ряемой на низких частотах. Сегнетокерамика скандоникобата и скандотанталата свинца, как и упомянутые твердые растворы, в общем случае является разупорядоченным материалом, но в отличие от последних степень упорядочения сегнетокерамики можно контролировать условиями спекания и последующей термообработкой образцов. Это позволяет рассматриваемую сегнетокерамику использовать в качестве модельных материалов для изучения влияния разупорядочения на сегнетоэлектрический фазовый переход.

Целью нашей работы было выявление характера инфракрасных спектров отражения сегнетокерамики СНС и СТС, имеющей различную степень упорядочения структуры, а также определение частотного диапазона низкочастотных мод колебания решетки.

На сканирующих Фурье-интерферометрах "Brucker" IFS-II3 и IFS-II5 при комнатной температуре были сняты спектры отражения образцов СНС и СТС. В работе приводятся данные для диапазона 30-1000 см^{-1} (при больших частотах вплоть до видимого диапазона спектра происходит небольшое и монотонное увеличение отражения). В качестве эталона использовалось отражение слоя золота, нанесенного на полированную подложку.

Керамика СНС при комнатной температуре (290 К) находится в сегнетоэлектрической фазе (ромбоэдрическая симметрия элементарной ячейки с параметрами $a_R = 4,0781 \pm 0,0003 \text{ \AA}$, $\alpha_R = 89,91^\circ$, пространственная группа $R3m$) и при температуре 363 К претерпевает ФП в парафазу с кубической симметрией.

Керамика СТС, в свою очередь, при температуре 290 К находится в кубической парафазе с параметрами решетки $a = 4,071 \pm 0,001 \text{ \AA}$. ФП в сегнетоэлектрическую фазу с ромбоэдрической элементарной решеткой наблюдается при 275 К.

Рентгеноструктурный анализ проводился с использованием дифрактометра ДРОН-2 (Co K_α -излучение Fe β -фильтр).

Гетеровалентность ионов, занимающих позиции В решетки перовскита ABO_3 , обуславливает принципиальную возможность упорядоченного размещения ионов B^{3+} и B^{5+} в эквивалентных кристаллографических позициях.

Степень упорядочения можно целенаправленно менять с помощью термообработки в области фазового перехода в разупорядоченное состояние. Отметим, что фазовый переход упорядочения структуры СНС и СТС наблюдается соответственно при температуре 1480 К и 1770 К [1].

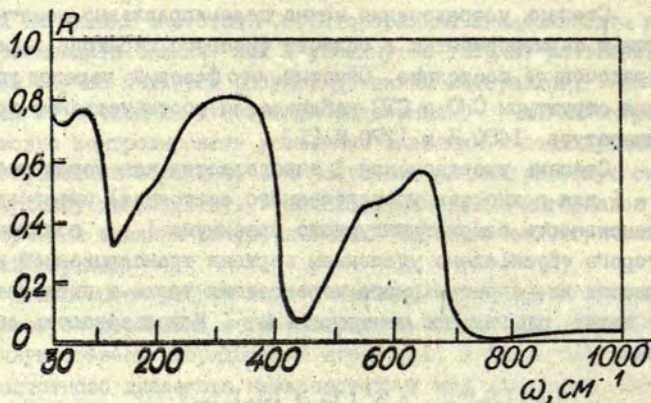
Степень упорядочения S определяется как нормированная ($S = 1$ для полностью упорядоченного состояния) интегральная интенсивность сверхструктурного максимума I_{111} . Появление которого обусловлено удвоением периода трансляционной идентичности из-за регулярного чередования трех- и пентавалентных ионов подрешетки перовскита В. Использовалось соотношение

$$(I_{111}/I_{200})_{\text{эксп}} = S^2 (I_{111}/I_{200})_{\text{теор}} \Big|_{S=1}.$$

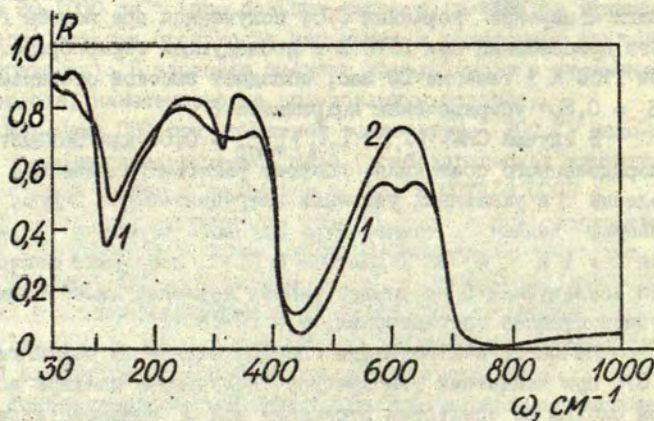
Расчет показывает, что в случае СНС при $S = 1$ $(I_{111}/I_{200})_{\text{теор}} = 1,40$ для CoK_α -излучения. Согласно данным наших измерений керамика СТС, полученная при помощи горячего прессования при 1570 К с последующей термообработкой при 1750 К в течение 10 час, обладает высокой степенью ($S = 0,88$) упорядочения подрешетки В.

В случае СНС $(I_{111}/I_{200})_{\text{теор}} = 0,06$ для полностью упорядоченного состояния, поэтому рентгенографическое определение S в указанных условиях затруднительно. Оценка S с помощью данных о температуре фазового перехода ($T_k = 343$ К для $S = 1$ и $T_k = 383$ К для $S = 0$ [1]), позволяет заключить, что исследуемая в настоящей работе керамика имеет промежуточную степень упорядочения, т.е. $0 < S < 1$.

На рис. 1 и 2 показаны спектры отражения керамики СНС и СТС при комнатной температуре. Полученные спектры во многом сходны со спектрами отражения мод Е монокристалла ТС [2], ЦС [4] и твердых растворов на их основе - ЦТС [5] и ЦТСЛ [6] (на рис. 2 показан также снятый нами спектр для прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ 9,75/65/35). Сегнетоэлектрики типа ABO_3 со структурой перовскита в кубической фазе имеют три активные в инфракрасной области моды колебаний решетки, каждая из которых при переходе в сегнетоэлектрическую фазу расщепляется на моды A_1 и E . Однако, сравнивая спектры упомянутых сегнетоэлектриков (в том числе исследованных нами в



Р и с. 1. Спектр отражения частично упорядоченной керамики СНС. $T = 295$ К.



Р и с. 2. Спектры отражения упорядоченной керамики ($S = 0,88$) СТС (кривая 1) и керамики ЦТСЛ 9,75/65/35 (кривая 2). $T = 295$ К.

сегнетоэлектрической фазе СНС и в парафазе СТС) какие-либо характерные изменения при переходе из сегнетоэлектрической фазы в парафазу, определяемые снижением класса симметрии, не замечаются.

Спектры отражения СНС и СТС имеют три основные полосы, две из которых (при 330 и 600 см^{-1}) расщеплены. При этом аналогичное последнему при 600 см^{-1} расщепление отсутствует у твердых растворов на основе цирконата и титаната свинца, но имеет место у керамики ТС [2]. Как указано в работе [7], спектры отражения перовскитов могут быть хорошо аппроксимированы, если использовать значения комплексной диэлектрической проницаемости ϵ , полученные по формуле Куросавы:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} \prod_j \frac{\Omega_{j10}^2 - \omega^2 + i \gamma_{j10} \omega}{\Omega_{jT0}^2 - \omega^2 + i \gamma_{jT0} \omega},$$

где ϵ_{∞} - диэлектрическая проницаемость, при частотах намного больше верхней частоты ионных колебаний; Ω_{j10} , Ω_{jT0} и γ_{j10} , γ_{jT0} - соответственно частоты и затухание продольных и поперечных мод. Нами аппроксимация и определение параметров мод колебаний решетки не проведены, однако по характеру спектров можно сделать определенные выводы: если для ЦС, ЦТС и ЦТСЛ удастся хорошо аппроксимировать измеренные спектры, учитывая четыре продольные и поперечные моды [4,5,6], то в случае СНС и СТС в спектрах выявляется пять активных в инфракрасной области мод. Это, по всей вероятности, как и расщепление при $\approx 300 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемое в кубической парафазе в спектрах отражения ЦТС и ЦТСЛ [5,6], является результатом изменения локальной симметрии и по мере повышения степени упорядочения S образования сверхструктуры, что при наличии в подрешетке В ионов с различной валентностью может внести в инфракрасные спектры существенные изменения. Особенно выраженным является провал при частоте 320 см^{-1} для СТС с почти упорядоченной структурой, когда $S = 0,88$, т.е. при наличии сверхструктуры. Является ли последнее результатом упорядочения или вообще особенностью керамики СТС, пока судить трудно. Учитывая, что в первом приближении частоты поперечных мод находятся на низкочастотных склонах по-

лос спектра отражения, а частоты продольных мод - несколько ниже частот последующих минимумов, для СНС и СТС можно оценить диапазон от $(30-1000 \text{ см}^{-1})$ нахождения первой поперечной моды $E(1\bar{1}0)$, которая для ТС является мягкой модой и ответственной за сегнетоэлектрический фазовый переход типа смещения. Для керамики ЦТСН 9,75/65/35 частота этой, предположительно мягкой, моды находится при комнатной температуре вне предела диапазона измерений $(\leq 30 \text{ см}^{-1})$.

В заключение авторы благодарят сотрудников лаборатории синтеза сегнетоэлектриков НИИМТТ за подготовку образцов и выражают признательность ответственным лицам Института физики Карлова университета и Института физики АН ЧССР, способствующим проведению экспериментов по инфракрасной спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stenger C.G., Burggraaf A.J. Order-Disorder Reactions in the Ferroelectric Perovskites $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (I and II) // *Phys. status solidi*, a. - 1980. - Vol. 61. - P.275-285 and P.653-664.
2. Tornberg N.E., Perry C.H. Temperature Dependent Optical Phonons in Lead Titanate // *J.Chem.Phys.* - 1970. - Vol. 53, N 7. - P.2946-2955.
3. Burns G., Scott B.A. Lattice Modes in Ferroelectric Perovskites PbTiO_3 // *Phys.Rev.B.* - 1973. - Vol. 7, N 7. - P-3081-3101.
4. Perry C.H., McCartney P.J., Rupprecht G. Dielectric Dispersion of Some Perovskite Zirconates // *Phys.Rev.A.* - 1965. - Vol. 138. - P.1537-1538.
5. Zelezny V., Simon P., Gervais F., Kala T. Soft Mode Behavior in PZT Compounds by Infrared Reflectivity Spectroscopy // *Mat.Res.Bull.* - 1987. - Vol. 22. - P.1482-1489.
6. Lurio A., Burns G. Vibrational Modes in $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Ceramics // *J.Appl.Phys.* - 1974. - Vol. 45, N 5. - P.1986-1992.
7. Gervais F., Simon P., Eschegut P., Cales B. Recent Studies by Infrared Reflectivity Spectrometry // *Jap.J.Appl.Phys.* - 1985. - Vol. 24, Suppl. 24-2. - P.117-120.

Статья поступила 9 октября 1987 года.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦТСЛ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ОДНООСНОГО МЕХАНИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ

М.П.Озолиньш, Х.Аридт *, Р.Грау *

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

* Университет М.Дитера, Галле (ГДР)

Рассмотрены изменения светорассеяния, двупреломления, поляризации, диэлектрических свойств, деформации при фазовом переходе в керамике ЦТСЛ, индуцированном электрическим полем, одноосным механическим напряжением или совместным их воздействием. Проанализирована доменная структура, образующаяся при индуцированном фазовом переходе.

В в е д е н и е

Керамика ЦТСЛ является одним из наиболее исследуемых материалов, на котором изучается влияние разупорядоченности структуры на фазовые переходы (ФП), в данном случае на сегнетоэлектрический ФП. Керамика ЦТС, в частности с соотношением $Zr/Ti = 35/65$, характеризуется четким сегнетоэлектрическим ФП, однако гетеровалентное замещение свинца лантаном, создающее вакансии в кристаллической решетке и увеличивающее степень разупорядоченности, сильно влияет на характер ФП. Увеличение разупорядоченности (при замещении более 6%) приводит к случаю, когда керамика в сегнетоэлектрическое состояние при температурах ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m спонтанно не переходит. Рентгенографически в таком состоянии не удается установить искажения симметрии параэлектрической фазы, но исследования с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии [1,2] показывают наличие включений 100-200 Å в окружающей матрице, природа которых на данный момент однозначно не определена. Это состояние керамики крайне неустойчи-

во и, как показали Кеве и др [3], Мейтцлер и др [4], в керамике, находящейся в подобном состоянии, легко небольшим электрическим полем (ЭП) или одноосным механическим напряжением (ОМН) индуцировать ФП. При этом индуцированный ФП может иметь обратимый характер (осуществляется обратный ФП при снятии воздействия), а также и необратимый. В первом случае керамика ЦТСЛ характеризуется двойными петлями диэлектрического гистерезиса.

В последнее время аналогичные результаты получены и для других систем твердых растворов, в частности для керамики $Pb\ 5\epsilon_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, которая по своему строению проще ЦТСЛ, следовательно, и легче интерпретировать полученные результаты. Показано, что при замещении свинца барием (до 4%) эта керамика также переходит в состояние, характеризующееся двойными петлями диэлектрического гистерезиса [5].

Несмотря на более сложную структуру керамики ЦТСЛ, тем не менее она имеет существенное преимущество перед системами других твердых растворов для изучения физики рассматриваемых явлений, а именно хорошую прозрачность в диапазоне длин волн от 0,4-6 мкм. Это дает исследователям возможность получить дополнительную информацию, используя оптические методы измерения.

Основной задачей наших исследований было изучение процессов индуцирования ФП при раздельном или совместном воздействии ЭП и ОМН на керамику ЦТСЛ с четкими двойными петлями диэлектрического гистерезиса.

Экспериментальная часть

В настоящей работе приведены результаты исследований, полученные для образцов керамики ЦТСЛ 8/65/35 и ЦТСЛ 8,5/65/35, имеющих четко выраженные двойные петли диэлектрического гистерезиса. Для изучения были выбраны именно эти составы, поскольку при комнатной температуре они находятся, соответственно, ниже и выше температуры T_n , ниже которой индуцированные фазовые превращения имеют необратимый характер.

Были проведены исследования:

1. Зависимости поляризации $P(E)$ как в квазистатическом измерительном поле с одновременным определением индуцированного рассеяния света $(1 - I/I_0)$ (I и I_0 соответственно интенсивности прямопроходящего света в присутствии и отсутствии внешнего воздействия) или двупреломления Δn , так и в импульсном П-образном или пилообразном ЭП.

2. Зависимости деформации $\xi(b)$ от квазистатического ОМН с одновременным определением I/I_0 или Δn .

3. Петель диэлектрического гистерезиса с одновременным приложением ОМН.

4. Остаточных эффектов после воздействия ЭП или ОМН - ξ , I/I_0 , P , Δn их температурные зависимости, а также диэлектрическая проницаемость ϵ при нагреве образцов.

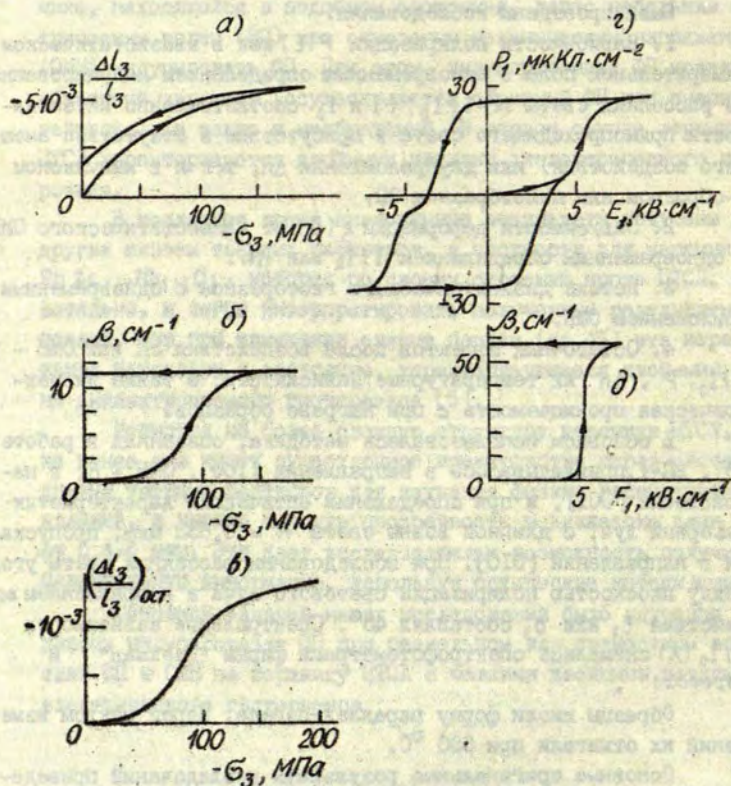
В основном использовалась методика, описанная в работе [6]. ЭП-Е₁ прикладывалось в направлении [100], ОМН - b_3 в направлении [001], и при определении оптических характеристик лазерный луч, с длиной волны света $\lambda = 0,633$ мкм, пропускался в направлении [010]. При исследовании рассеяния света угол между плоскостью поляризации светового луча и направлением воздействия E_1 или b_3 составлял 45° . Спектральные зависимости $I/I_0(\lambda)$ снимались спектрофотометрами фирмы "Beckman" и "Spectord".

Образцы имели форму параллелепипеда. Перед циклом измерений их отжигали при 600°C .

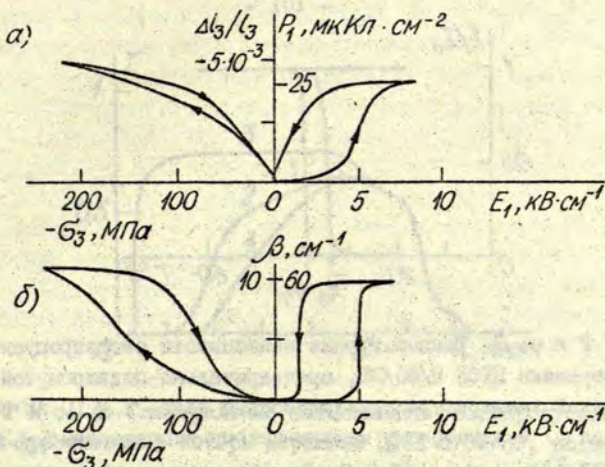
Основные оригинальные результаты исследований приведены на рис. 1-8.

Обсуждение результатов и выводы

Приложение к образцам ЦТСЛ 8/65/35 и ЦТСЛ 8,5/65/35 ЭП и ОМН приводит их в состояние, характеризующееся рассеянием света, наличием двупреломления Δn и деформации ξ_1 и ξ_3 . При этом в определенных интервалах температур наблюдается хорошее согласие между характерами изменений физических свойств (если

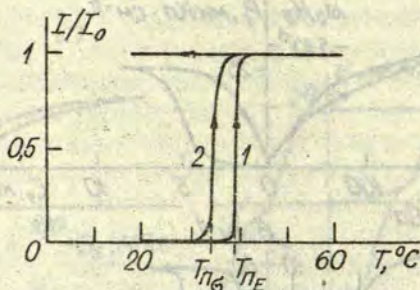


Р и с. 1. Зависимости деформации (а), коэффициента рассеяния света $\beta = -\frac{1}{d} \ln \frac{I}{I_0}$ (б) и остаточной деформации (в) от одноосного механического напряжения и зависимости поляризации (г) и коэффициента рассеяния света (д) от электрического поля для керамики ЦТСМ 8/65/35. $T = 20^\circ \text{C}$, $\lambda = 0,633 \text{ мкм}$.



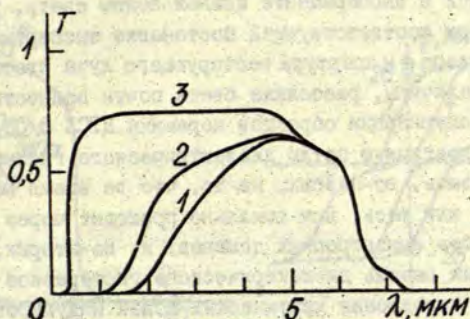
Р и с. 2. Зависимости деформации и поляризации (а) и коэффициента рассеяния света (б) для керамики ЦТСЛ 8/65/35. $T = 50^\circ\text{C}$, $\lambda = 0,633 \text{ мкм}$.

сравнивать воздействие ЭП и ОМН). Исследованные нами образцы имеют двойные петли диэлектрического гистерезиса $P_1(E_1)$, подобный гистерезис имеет зависимость $\xi_3(\sigma_3)$. При этом, если температура измерений ниже T_n (для ЦТСЛ 8/65/35 при комнатных температурах), имеет место эффект "памяти формы" [7] - явление не сходное с пластической деформацией, поскольку исчезает при нагреве (рис.1); в свою очередь, при температурах выше T_n (для ЦТСЛ 8,5/65/35 при комнатных температурах, для ЦТСЛ 8/65/35 при $\approx 40^\circ\text{C}$) характерен гистерезис $\xi_3(\sigma_3)$ без остаточной ξ_3 при $\sigma_3 = 0$ (рис.2). Скорость перевода в П-образном импульсном ЭП керамики в полярную фазу для ЦТСЛ 8,5/65/35 при комнатной температуре и при $E_1 = 5 \text{ кВ/см}$ составляет 10^{-3} с . Сравнивая интервалы ЭП и ОМН, в которых наблюдаются отклонения от линейных зависимостей $P(E)$, $\Delta n(E^2)$, $\Delta n(\sigma)$, $\xi(\sigma)$, а также происходит наибольший прирост рассеяния света, можно



Р и с. 3. Температурные зависимости светопропускания для керамики ЦТСЛ 8/65/35, предварительно подвергнутой при комнатной температуре электрическому полю $E_1 = 10 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ (кривая 1) и одноосному механическому напряжению $\sigma_3 = 200 \text{ МПа}$ (кривая 2).

судить о характере и степени образования доменов другой фазы. Результаты исследований показывают, что значения критических полей, при которых происходит индуцирование ФП в случае приложения ЭП, характеризуются относительно малым разбросом по сравнению с разбросом критических значений ОМН. Данное относится и к процессу распада, происходящему для индуцированной ЭП фазы в более узком интервале значений ЭП по сравнению с процессом распада фазы, индуцированной ОМН. Основная доля остаточных эффектов ($\xi, P, \Delta n$) при нагреве исчезает в узком температурном диапазоне ΔT вблизи T_n (для светорассеяния $I/I_0 - \Delta T \approx 2-3^\circ \text{C}$), при этом $T_{пг} < T_{пЕ}$ (рис.3). Величина ΔT , помимо состава керамики, зависит и от технологии ее получения и, очевидно, может служить критерием однородности керамики данного состава, и для образцов с хорошо выраженными двойными гэтлями диэлектрического гистерезиса ΔT наименьшая. ФП как индуцированные под воздействием ЭП или ОМН, так и обратно в исходное состояние являются ФП I рода, о чем свидетельствует наличие заметного электрокалорического эффекта (ЭКЭ) [8]



Р и с. 4. Спектральные зависимости светопропускания с учетом френелевских потерь керамики ЦТСЛ 8/65/35, подвергнутой электрическому полю $E_1 = 5 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ (кривая 1) одноосному механическому напряжению и $-\sigma_3 = 170 \text{ МПа}$ (кривая 2). Кривая 3 соответствует начальному светопропусканию образца. $T = 20^\circ \text{C}$, $d = 3,5 \text{ мм}$.

и сигнала дифференциалнотермического анализа (ДТА) при нагреве образцов, заранее подвергнутых воздействию ЭП или ОМН [6]. Нами качественно установлено изменение температуры (десятые доли градусов) при относительно быстрой, порядка десяти секунд, одноосной механической нагрузке и разгрузке образца ЦТСЛ 8,5/65/35 до величины $-\sigma_3 = 200 \text{ МПа}$.

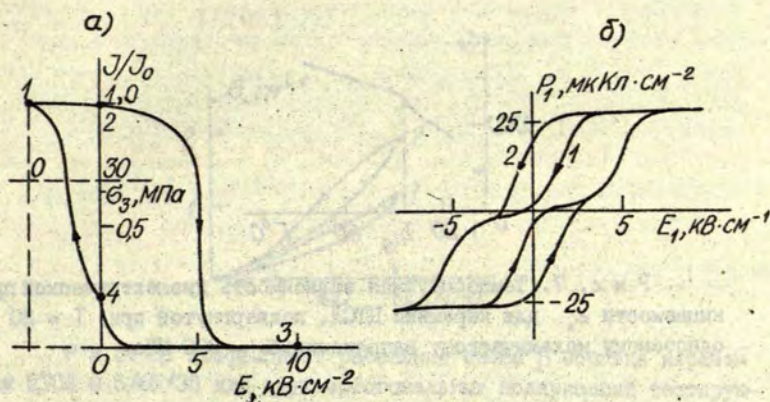
Спектральная зависимость остаточных значений I/I_0 для образца ЦТСЛ 8/65/35, подвергнутого воздействию ЭП и ОМН, дана на рис.4. В цикле переполаризации образцов с двойной петлей гистерезиса светорассеяние в области сужения петли гистерезиса, как и перед воздействием ЭП, практически исчезает.

Исходя из соображения, что в поликристаллическом материале, содержащем области с разноориентированной и сильной анизотропией, последние вызывают основное светорассеяние [9] (в этом случае доменные границы играют значительно меньшую роль), отсутствие светорассеяния свидетельствует об отсутствии

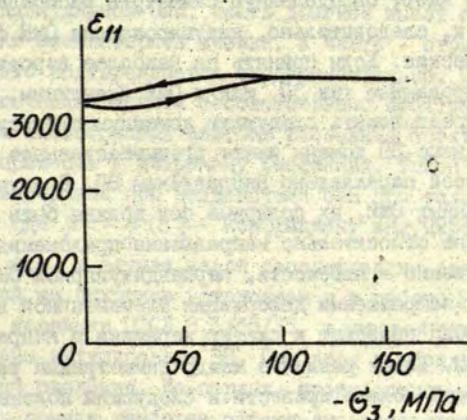
оптически анизотропных областей или же о малых, по сравнению с применяемой в эксперименте длиной волны света, размерах этих областей. При соответствующей постановке эксперимента, если толщина образца d и апертура тестирующего луча света имеют минимальные величины, рассеяние света почти полностью исчезает и при переполаризации образцов керамики ЦТСЛ 8/65/35, имеющей обычную квадратичную петлю диэлектрического гистерезиса. Это может указывать, во-первых, на то, что во время переполаризаций образец или весь, или локально проходит через неполярное состояние (без анизотропных доменов) и, во-вторых, что отсутствие двойных петель диэлектрического гистерезиса является результатом усреднения критических полей индуцирования и распада полярной фазы из-за неоднородности материала, а также из-за наличия неоднородного поля внутренних механических напряжений.

Влияние воздействия ОМН на физические свойства керамики при одновременном индуцировании ЭП ФП исследовалось нами более подробно. Уже в прежних работах [6] было установлено, что в зависимости от взаимной ориентации направлений приложения E и B ОМН в некоторой мере влияет на значение насыщения поляризации керамики ЦТСЛ 8/65/35, имеющей обычные петли диэлектрического гистерезиса (в случае совпадения направлений E и B появляется сильное подавление поляризации при индуцированном ЭП ФП). Результаты настоящей работы показывают, что наблюдается и изменение условий индуцирования ФП на температурной шкале. Так, при наложении ОМН малой величины $B_3 = 30$ МПа, перпендикулярно ЭП и недостаточного для перевода ЦТСЛ 8/65/35 в полярное состояние, возможно увеличение примерно на десять градусов температуры индуцированного ЭП ФП, т.е. уже при температуре $T = T_n + 10^\circ C$ индуцированный ФП необратим (рис.5). Снятие ОМН переводит керамику в исходное неполярное состояние.

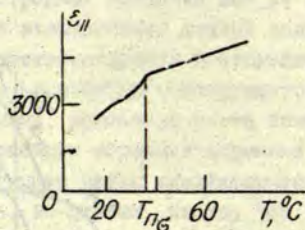
Проведенные измерения диэлектрической проницаемости ϵ при одновременном воздействии на керамику ОМН показывают повышение значения ϵ_{11} при индуцировании ФП (рис.6). Очень интересен факт, что при нагреве керамики ЦТСЛ 8/65/35, подвергнутой при комнатной температуре ОМН, ϵ_{11} имеет слабо выраженную



Р и с. 5. Светопропускание (а) образца керамики ЦТСЛ 8/65/35 при одновременном воздействии электрического поля и одноосного механического напряжения (1-2 - $E_1 = 0$; 2-3-4 - $\sigma_3 = 30$ МПа; 4-1 - $E_1 = 0$) и петли поляризации (б) - $\sigma_3 = 0$ (кривая 1), $\sigma_3 = 30$ МПа (кривая 2).

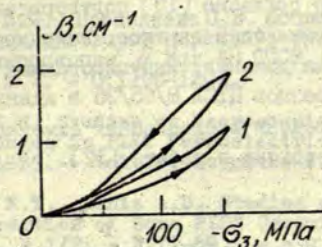


Р и с. 6. Зависимость диэлектрической проницаемости от одноосного механического напряжения для ЦТСЛ 8/65/35. $T = 20^\circ \text{C}$, частота измерительного поля 1000 Гц.



Р и с. 7. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon_{||}$ для керамики ЦТСЛ, подвергнутой при $T = 20^\circ\text{C}$ одностороннему механическому напряжению $\sigma_3 = 200$ МПа.

аномалию при $T_{пс}$ (определена по исчезновению светорассеяния) при измерении $\epsilon_{||}$ в направлении перпендикулярно ранее приложенному σ_3 (рис.7). При измерении в направлении предварительно приложенного σ_3 аномалии не наблюдается. Такое поведение диэлектрической проницаемости может быть объяснено тем, что образовавшиеся вследствие приложения ОМН домены являются полярными, имеют определенную симметрию распределения полярных осей, и, следовательно, индуцированная ОМН фаза - сегнетоэлектрическая. Если принять за наиболее вероятное, что фазы, индуцированные как ЭП, так и ОМН идентичны, то естественно можно предположить следующую доменную структуру в керамике. Индуцированные ЭП домены имеют преимущественное направление полярных осей параллельно направлению ЭП. В случае доменов, индуцированных ОМН, их полярные оси должны быть равномерно распределены относительно направления приложения ОМН и лежать преимущественно в плоскости, перпендикулярной ОМН, поскольку в полярном направлении деформация элементарной ячейки положительна, а ОМН приводит к сжатию керамики в направлении приложения ОМН. Такое различие между симметриями распределения полярных осей должно привести к следующим положениям. Отношение между остаточными деформациями в двух характерных направлениях ξ_1 и ξ_3 после воздействия ЭП и ОМН не должно совпадать. При этом в случае воздействия ЭП это соотношение по абсолют-



Р и с. 8. Коэффициент рассеяния света β образца керамики ЦТСЛ 8,5/65/35 для двух ортогональных поляризаций тестирующего луча света.

Кривая 1 - $E_{св} \parallel E_3$; 2 - $E_{св} \perp E_3$. $T = 20^\circ C$.

ной величине должно быть больше, поскольку преимущественное полярное направление доменов совпадает с E_1 . При симметрии полярных осей доменов, индуцированных ОМН, в любом из направлений, перпендикулярном ОМН, часть доменов имеет положительную деформацию элементарной ячейки, а часть - отрицательную. Качественно это подтверждается экспериментально. Определенная симметрия оптических осей и соответственно пространственного распределения анизотропных центров рассеяния согласно теории [10] должна привести к дихроизму рассеяния. Такой дихроизм наблюдается в образце при воздействии ОМН при условии малых значений β , где $\beta = -\frac{1}{d} \ln \frac{I}{I_0}$ - коэффициент индуцированного светорассеяния, т.е. в случае малой деполаризации светового луча (рис.8). Такой же дихроизм установлен и в работе [11] для образца той же керамики ЦТСЛ 8,5/65/35, в которой анизотропные полярные домены индуцированы ЭП. При этом в обоих случаях имеются следующие различия. Во-первых, противоположный дихроизм рассеяния - керамика наиболее эффективно рассеивает световую волну, у которой направление ее электрического поля $E_{св}$ совпадает с направлением ЭП индуцированного ФП и, напротив, пер-

пендикулярно направлению воздействия в случае ОМН и, во-вторых, дихроизм рассеяния намного больше для керамики с индуцированным ЭП ФП, что согласно [10] подтверждает большую степень ориентации полярных осей доменов, индуцированных ЭП, в одном направлении, чем доменов, индуцированных ОМН.

Для этих же образцов ЦТСЛ 8/65/35 в идентичных условиях индуцирования ФП проведены исследования доменной структуры, результаты которых изложены в работе [12].

В ы в о д ы

1. Под воздействием ЭП и ОМН в керамике ЦТСЛ происходит ФП с образованием доменов, имеющих различную симметрию распределения главных оптических осей и степень их ориентации. Можно предположить, что в случае воздействия ЭП преимущественное направление главных осей доменов параллельно E , а в случае воздействия ОМН - главные оси распределены равномерно в плоскости, перпендикулярной B , и домены имеют большой разброс по критическим значениям ОМН, индуцирующего ФП.

2. Домены, индуцированные ОМН, наиболее вероятно - полярные. Некоторые различия в физических свойствах керамики (различные значения T_n и др.), в которой ФП индуцирован ЭП или ОМН, объясняются энергетическими различиями образованных доменных структур при обоих видах воздействия. Одновременное воздействие ЭП и ОМН в зависимости от взаимной ориентации направлений их приложения приводит к подавлению или стимулированию ФП, а также к сдвигу процесса индуцирования ФП на температурной оси.

При обратном ФП, после снятия воздействия ЭП или ОМН, керамика возвращается в неполярное состояние, очевидно, идентичное исходному, через которое она проходит и в процессе переполаризации.

В заключение авторы выражают благодарность профессору Г.Шмидту за постоянную поддержку исследований, а также сотрудникам отдела физики фазовых переходов Университета М.Лютера в г.Галле, в котором была проведена основная часть экспериментальной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ишук В.М., Преснякова О.В. Исследование легированных лантаном твердых растворов цирконата-титаната свинца методом электронной микроскопии // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1985. - Т.21, № 7. - С.1193-1202.
2. Yin Z.W. Studies on Macroscopic Property and Microstructural Changes in PLZT Ferroelectric Ceramic // Jap.J. Appl.Phys. - 1985. - Vol.24, Suppl.24-2. - P.442-444.
3. Keve E.T., Annis A.D. Studies of Phases, Phase Transitions and Properties of Some PLZT Ceramics // Ferroelectrics. - 1973. - Vol.5, N 1/2. - P.77-89.
4. Meitzler A.M., Bryan H.M. Polymorphism and Pseudoferroelectricity in PLZT Ceramics // Proc. IEEE. - 1973. - Vol.61. - P.959-966.
5. Биркс Э.Х., Борман К.Я., Дамбекалне М.Я., Шебанов Л.А. Электрокалорический эффект и характер фазового перехода в твердых растворах на основе $Pb(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ и $Pb(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ // Наст.сб. - С.
6. Arndt H., Schmidt G., Vogel N. Influence of Uniaxial Pressure on the Properties of PLZT Ceramics // Ferroelectrics. - 1984. - Vol.61. - P.9-18.
7. Schmidt G., Boczek I. Pseudoelasticity and Shape Memory of PLZT Ceramics // Phys.status solidi, a. - 1978. - Vol.50, N 1. - P.K109-K111.
8. Birks E., Shebanov L., Sternberg A. Electrocaloric Effect in PLZT Ceramics // Ferroelectrics. - 1986. - Vol.69, N 1,2. - P.125-130.
9. Усов А.А., Шермергор Г. Рассеяние и скорость распространения электромагнитных волн в неоднородных диэлектриках // Ж.теорет.физ. - 1978. - Т.48, № 6. - С.1132-1141.
10. Kotleris J.J., Klotinsh E. Diffraction on Thin Electric Phase Plate with Anisotropic Inhomogeneities // Ferroelectrics. - 1985. - Vol.64, N 4. - P.227-236.
11. Кните М.Э. Исследования оптических и электрооптических свойств сегнетокерамики ЦТСЛ в инфракрасном диапазоне излучения // Наст.сб. - С.
12. Плауде А.В. Особенности доменной структуры электрооптической сегнетокерамики ЦТСЛ и СНС // Наст.сб. - С.

Статья поступила 30 июня 1987 года.

ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ ЦТСЛ В ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

М.Э.Климе

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Обсуждаются результаты исследования дисперсионных зависимостей коэффициента поглощения, показателя преломления и некоторых электрооптических параметров сегнетокерамики ЦТСЛ 8-10/65/35 в инфракрасном диапазоне (до 6 мкм) излучения. Даны температурные зависимости полуволнового напряжения и квадратичного электрооптического коэффициента при $\lambda = 5,56$ мкм. Исследовалась дисперсия электрически индуцированного рассеяния света в ЦТСЛ 8,5/65/35. Установлено уменьшение дихроизма рассеяния с ростом длины волны излучения.

В в е д е н и е

Из первых работ [1,2], информирующих о получении прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ и исследовании ее физических свойств известно, что тонкие пластинки ($d < 100$ мкм) этого материала являются прозрачными в диапазоне излучения света с длиной волны λ от 0,4 до 12 мкм. Однако сперва изучалась керамика ЦТСЛ только в видимом диапазоне света. Поэтому на настоящее время разработаны электрооптические затворы, модуляторы, очки, транспаренты, устройства оптической памяти и другие средства на основе сегнетокерамики ЦТСЛ для видимого диапазона света [1,2]. Исследования оптических и электрооптических (ЭО) свойств в видимом диапазоне света внесли также значительный вклад в изучение природы и характера фазовых переходов в этом сегнетоматериале [3]. В конце 70-х годов появляются отдельные работы, в которых приведены некоторые оптические [4] и электрооптические [5] характеристики в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне излучения. Течером [4] представляется дисперсионная зависимость

показателя преломления n до $\lambda = 2,8$ мкм. Данные о дисперсии n в более длинноволновой области излучения в литературе отсутствуют. Дисперсии электрооптических характеристик сегнетокерамики ЦТСЛ 9-10/65/35 в ИК-диапазоне до $\lambda = 6$ мкм исследованы в работах [6,7,8]. В указанных работах значения при $2,8 < \lambda < 6,0$ мкм для расчетов ЭО-коэффициентов подобраны экстраполяцией кривой $n(\lambda)$, представленной в работе Течера [4]. Исследована также дисперсия эффективного двупреломления Δn материалов ЦТСЛ 8/65/35 и СНС в парафазе (при $T > T_n$) [9]. В этой же работе приводятся экспериментальные данные о существенном уменьшении электрически индуцированного рассеяния света (ЭИРС) в керамике ЦТСЛ 10/65/35 в ИК-диапазоне ($\lambda = 5,56$ мкм) по сравнению с рассеянием в видимом ($\lambda = 0,63$ мкм), а также дается теоретическая оценка уменьшения светорассеяния на порах и зернах в ИК-диапазоне.

В литературе, насколько нам известно, не имеется данных об изменениях именно коэффициента поглощения керамики ЦТСЛ ни в видимом, ни в ИК-диапазонах. В области длин волн $0,4 \leq \lambda \leq 0,8$ мкм измеренные значения коэффициентов α [10], по мнению самих авторов, включают в себя и потери света при рассеянии.

Целью нашей работы явилось:

1) определение значений показателя преломления n и дисперсии коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ в интервале длин волн до $\lambda = 6$ мкм керамики ЦТСЛ 8-10/65/35;

2) исследование ЭО-свойств и дисперсии ЭИРС сегнетокерамики ЦТСЛ 8-10/65/35 в диапазоне $(0,4 \leq \lambda \leq 6)$ мкм, включая составы сегнетокерамики ЦТСЛ, характеризующиеся двойной петлей гистерезиса, а также оценка возможности применения керамики в модулирующих устройствах излучения ИК-диапазона.

Организация эксперимента

Для измерения n и исследования эффекта ЭИРС применялся гониометр ГУР-4. В качестве источников излучения света использовались перестраиваемый He-Ne-лазер марки ЛГ-126 и перестраиваемый СО-лазер, созданный на основе промышленно выпускаемого квантового генератора марки ЛГ-706. Отдельные спектральные линии излучения выделялись с помощью отражательной дифракционной решетки (150 штрихов/мм, "угол блеска" 24 град.), установленной вместо выходного зеркала в автоколлимационном режиме (см. работу Масычева В.И. и др. [11]). Интенсивность лазерного излучения регистрировалась разными фотодетекторами (в зависимости от длины волны λ и длительности оптического отклика): фотодиодом ФД-24К, фотосопротивлением ФСП-2201А, пироприемником МГ-30А, измерителями мощности ИЛД-2 и ИМО-2Н. Применялись также в зависимости от λ и мощности излучения разные поляризаторы: призма Глана из кальцита, решетка-поляризатор на основе стекла ЧКС-25 (1200 штрихов/мм), поляризатор из германия МЛР-1.

Показатель преломления измерялся методом угла Брюстера. При измерениях в видимом диапазоне в качестве исследуемого образца использовались плоскопараллельные пластинки керамики ЦТСМ [12], а при измерениях в ИК-диапазоне использовались образцы, изготовленные в виде прямоугольной призмы с углом преломления ≈ 15 град, исключающей отрицательное влияние интерференционных явлений при больших длинах волны излучения. Колебания электрического вектора падающего излучения происходили в плоскости падения. Угол Брюстера определялся по минимуму интенсивности отраженного от поверхности образца излучения, а минимум находился экстраполяцией средних точек отрезков прямых $I_{\text{отр}} = \text{const}$, отсекаемых кривой $I_{\text{отр}}(\varphi)$ в координатах $I_{\text{отр}}$ и φ ($I_{\text{отр}}$ - интенсивность отраженного излучения, φ - угол падения [12]).

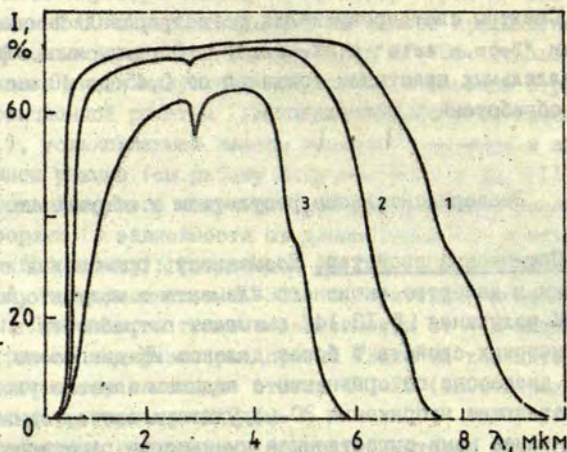
Для исследования ЭО-характеристики применялась поляризационно-оптическая система. Образец помещался в термостат с автоматической стабилизацией температуры с точностью до

$\pm 1^\circ\text{C}$. Одновременно с ЭО-характеристиками измерялась и диэлектрическая поляризация P (по схеме Сэйера - Тауэра). Исследуемые образцы имели форму прямоугольных параллелепипедов с расстоянием между электродами $h = 2-3$ мм и длиной хода оптического излучения $d = 0,9-15$ мм.

Спектры светопропускания регистрировались спектрофотометрами "Bosman Acta" и "Specord". Образцы имели форму плоскопараллельных пластинок толщиной от 0,45 до 40 мм и оптически обработанную поверхность.

Экспериментальные результаты и обсуждение

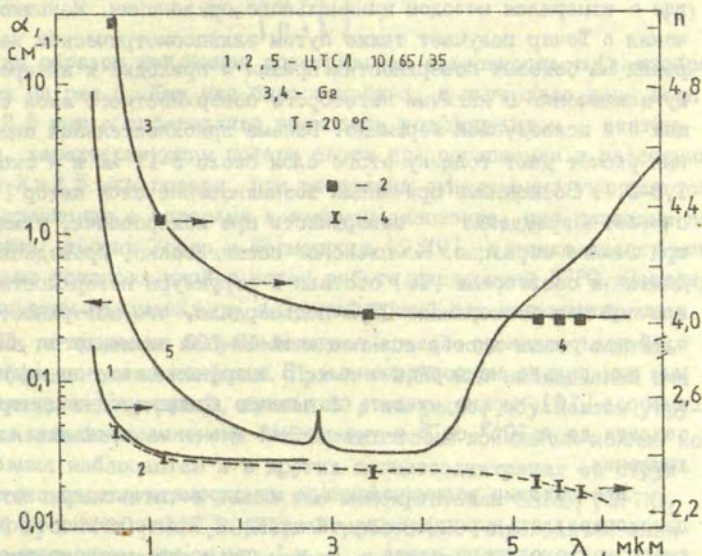
Оптические свойства. Возможность применения сегнетокерамики в качестве активного элемента в модуляторах ближнего ИК-излучения [5,13,14] вызывает потребность в изучении ее оптических свойств в более далеком ИК-диапазоне излучения. В этом диапазоне по сравнению с видимым заметно увеличиваются управляющие напряжения ЭО-модулятора света, однако показанное ранее нами существенное уменьшение рассеяния и деполаризации света в ИК-диапазоне по сравнению с видимым [9] позволяет значительно увеличить оптический путь ИК-излучения, что приводит, в свою очередь, к снижению управляющих напряжений. С целью выявления оптимальных размеров активных элементов и нахождения реального спектрального диапазона применения керамики ЦТСИ изучались спектры светопропускания образцов различной толщины (рис.1). Из кривой зависимости светопропускания от λ для образца ЦТСИ 10/65/35 толщиной 40 мм (см.рис.1, кривая 3) видно, что наименьшие потери света в сегнетокерамике имеют в диапазоне длин волн $2 < \lambda < 4,5$ мкм ($I \geq 60\%$), за исключением пика световых потерь при $\lambda = 2,87$ мкм, величина которого растет с увеличением толщины образца. Это указывает на то, что центры поглощения размещены по всему объему исследованных образцов. В тонких образцах (толщиной до 2 мм) пик поглощения при $\lambda = 2,87$ мкм практически не наблюдается.



Р и с. 1. Спектры светопропускания $I(\lambda)$ для образцов сегнетокерамики.

Кривая 1 - ЦТСЛ 10/65/35 (толщина образца $d = 0,45$ мм),
2 - ЦТСЛ 8,5/65/35 ($d = 3,0$ мм), 3 - ЦТСЛ 10/65/35 ($d = 40$ мм)
 $T = 20^\circ \text{C}$.

Для более точных вычислений экспериментальных значений коэффициента поглощения (ослабления) и ЭО-коэффициентов, а также для подсчета теоретических значений коэффициента рассеяния света необходимо определить значения n в ИК-диапазоне излучения. При измерении значений n плоскопараллельных образцов интерференционные явления промодулировали ход кривой в ИК-диапазоне излучения, что уменьшило точность измерения. Применение образцов в виде призмы с углом преломления 15° град исключило интерференционные эффекты, и в этом случае обеспечи-



Р и с. 2. Дисперсия показателя преломления $n(\lambda)$ и коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$.

Кривая 1 - $n(\lambda)$ для ЦТСЛ 10/65/35 [4]; 2 - $n(\lambda)$ для ЦТСЛ 10/65/35 (результаты нашей работы); 3 - $n(\lambda)$ для Ge [32]; 4 - $n(\lambda)$ для Ge (наши результаты); 5 - $\alpha(\lambda)$ для ЦТСЛ 10/65/35. $T = 20^\circ \text{C}$.

влась точность определения угла Брюстера до 30 с и соответственно погрешность $\delta n = 2 \cdot 10^{-3}$. На рис. 2 сопоставлены приведенные в литературе [15] и измеренные нами дисперсионные зависимости $n(\lambda)$ для монокристалла Ge, используемого для выявления систематической погрешности установки, и керамики ЦТСЛ в видимом и в ИК-диапазонах излучения. Измеренные методом угла Брюстера значения n в случае ЦТСЛ немного меньше

(на $3 \cdot 10^{-2}$) представленных в работе Течера [4] (см. рис. 2), где n измерялся методом минимального отклонения. Меньшие значения n Течер получает также путем эллипсометрических измерений на боковых поверхностях призмы и приходит к интересному заключению о наличии некоторого поверхностного слоя с меньшим n в исследуемой керамике. Весьма приблизительный модельный расчет дает толщину этого слоя около 5-11 нм и n около 1,8-2,1. Возможными причинами возникновения слоя автор [4] считает повреждение поверхности при полировании, уход PbO при отжиге образцов. Комплексное исследование, проведенное Димзой и соавторами [16] состава и структуры поверхности прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ подтвердило, что поверхностный слой полированного образца толщиной 10-100 нм является аморфным или сильно неупорядоченным. В аморфном слое, по мнению авторов [16], можно ожидать повышение концентрации центров захвата до $\approx 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и уменьшение значения показателя преломления.

При падении колимированного монохроматического света на плоскопараллельную пластинку толщиной d интенсивности падающего и проходящего света I_0 и I , при учете многократного отражения, связаны между собой выражением.

$$\frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (1)$$

где α - коэффициент поглощения, R - коэффициент отражения. На практике формулой (1) пользуются редко. Удобнее измерять спектры пропускания для двух или более образцов разной толщины и α вычислять по приближенным формулам, учитывая также многократное отражение [17, 18]:

$$\alpha = \frac{1-R^2}{1+R^2} \frac{1}{d_2-d_1} \ln \frac{I_1}{I_2}, \quad \text{если } \alpha d \ll 1; \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{1}{d_2-d_1} \ln \left(-\frac{I_1}{I_2} + 1-R^2 \right), \quad \text{если } \alpha d \gg 1, \quad (3)$$

где I_1 и I_2 - интенсивности излучения, проходящего через образцы толщиной d_1 и d_2 соответственно, а R вычислялся из соотношения

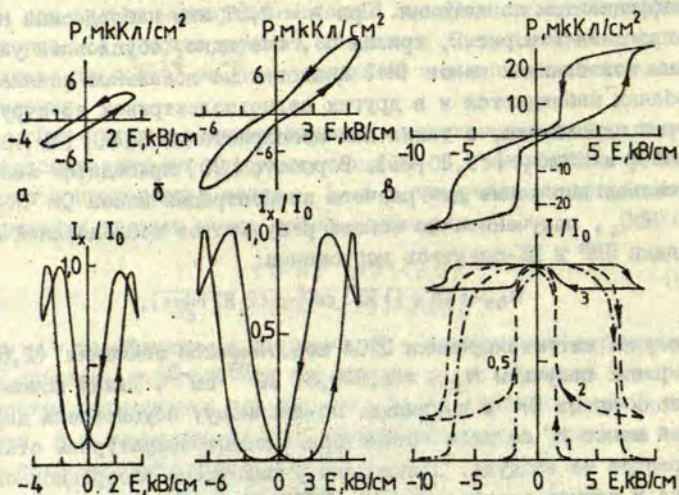
$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2. \quad (4)$$

Таким образом найденная спектральная зависимость $\alpha(\lambda)$ изображена на рис.2. Как уже было отмечено, в интервале длин волн $\lambda < 2,5$ мкм α справедливо именовать коэффициентом экстинкции, характеризующим потери света при поглощении и рассеянии. При $\lambda > 2,5$ мкм потери при рассеянии существенно уменьшаются по сравнению с потерями в видимом диапазоне, что показано на основе теории Усова и Шермергора [9,19], а также экспериментально установленной в нашей работе дисперсией ЭУРС. Поэтому в среднем ИК-диапазоне α , измеренный для сегнетокерамики ЦТСЛ, в пределах погрешности данного метода можно считать коэффициентом поглощения. При $\lambda = 2,87$ мкм наблюдаемый пик поглощения (см.рис.2, кривая 5), очевидно, обусловлен упругими колебаниями ионов OH^- . Аналогичные локальные ионные колебания наблюдаются и в других сегнетоэлектриках со структурой перовскита, в таких как монокристаллы BaTiO_3 , SrTiO_3 , LiNbO_3 и KNbO_3 [19,20,21]. В работе [20] приводится эмпирическое выражение для расчета концентрации ионов OH^- N_{OH^-} в LiNbO_3 , полученное на основе результатов исследований методами ЯМР и ИК-спектров поглощения:

$$N_{\text{OH}^-} = (3 \pm 1) 10^{19} \text{ см}^{-2} \cdot \alpha(2,87 \text{ мкм}). \quad (5)$$

В случае сегнетокерамики ЦТСЛ подстановкой значения (2,87 мкм) из рис.2 получаем $N_{\text{OH}^-} \approx (1,8 \pm 0,6) 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Такая концентрация ионов OH^- в керамике, по-видимому, обусловлена диффузией ионов H^+ во всем объеме при высокотемпературном отжиге образцов на воздухе. Полуширина упомянутого абсорбционного пика в случае сегнетокерамики ЦТСЛ имеет значение, равное 47 см^{-1} , в случае LiNbO_3 , допированного катионами Me^{2+} и Me^{3+} , - в среднем 30 см^{-1} [20], а для монокристаллического KNbO_3 значение полуширины равно $2,4 \text{ см}^{-1}$ [21] (все значения определены при комнатной температуре). По мере нарушения трансляционной симметрии решетки абсорбционный пик, характеризующий локальные фононные колебания иона OH^- в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, расширяется по спектру.

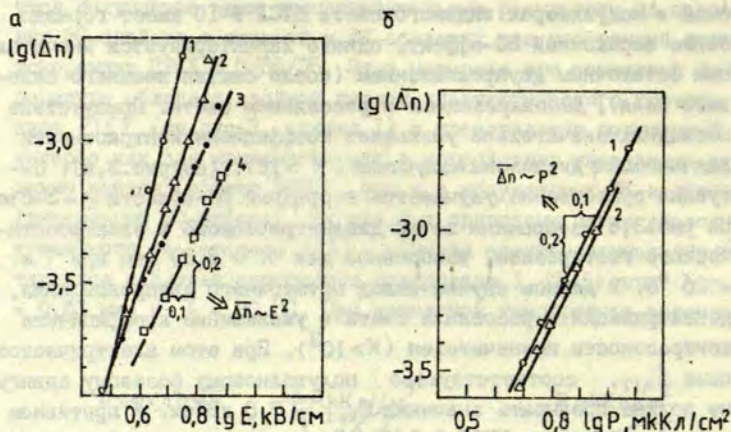
Электрооптические свойства. Наиболее интересными являются полученные нами экспериментальные результаты по изучению ЭО-свойств в видимой и ИК-областях для прозрачной сегнетокерамики ЦТСН 8,5/65/35. Этот материал при комнатной температуре обладает двойной петлей диэлектрического гистерезиса $P(E)$ (см. рис. 3, кривая 1) и представляет повышенный интерес как для применения его в устройствах управления видимым светом (эффект ЭИРС), так и в модуляторах ИК-излучения (поперечный ЭО-эффект). На рис. 3, а приведены петля диэлектрического гистерезиса $P(E)$ и петля электрооптического гистерезиса в случае скрещенных поляризаторов $I_x/I_0(E)$ при $\lambda = 0,63$ мкм и $T = 20^\circ\text{C}$. При комнатной температуре керамика с



Р и с. 3. Петли диэлектрического $P(E)$ и электрооптического $I/I_0(E)$, $I_x/I_0(E)$ гистерезиса для сегнетокерамики ЦТСН 8,5/65/35 при различных значениях λ :

а - 0,63 мкм, б - 3,39 мкм, в: кривая 1 - 0,63 мкм, 2 - 1,15 мкм, 3 - 3,39 мкм (I_x/I_0 - относительное светопропускание в случае скрещенных поляризаторов, I/I_0 - относительное светопропускание, характеризующее потери света при электрически индуцированном светорассеянии). $T = 20^\circ\text{C}$; угловая апертура 0,5 град.

низким содержанием лантана (до 8,5%) по сравнению с применяемой в модуляторах видимого света ЦТСЛ 9-10 имеет гораздо более выраженный ЭО-эффект, однако характеризуется значительным остаточным двупреломлением (после снятия внешнего силового поля), деполяризацией и рассеянием света. Присутствие последних значительно уменьшает коэффициент контрастности для видимого диапазона излучения ($K \approx 10$). (см. рис. 3, а). Ситуация существенно улучшается в средней ИК-области ($\lambda = 3-6$ мкм). На рис. 3, б изображены петли диэлектрического и электрооптического гистерезиса, измеренные для $\lambda = 3,39$ мкм при $T = 20^\circ\text{C}$. В данном случае вклад остаточного двупреломления, деполяризации и рассеяния света в уменьшение коэффициента контрастности незначителен ($K > 10^3$). При этом электрическое поле $E_{\lambda/2}$, соответствующее полуволевому фазовому сдвигу, не должно превышать значения $E_{кр1} = 7,0$ кВ/см, в противном случае в керамике ЦТСЛ 8,5/65/35 индуцируется макроскопически поляризованное сегнетоэлектрическое (СЭ) состояние (см. рис. 3, в зависимость $P(E)$, сопровождающееся эффектом ЭИРС, см. рис. 3, в кривые 2, 3). Такое наведенное электрическим полем поляризованное состояние распадается при уменьшении значения поля до $E_{кр2} = 2$ кВ/см, что сопровождается резким уменьшением диэлектрической поляризации и рассеяния света. Область электрических полей от 0 до 6,5 кВ/см является наиболее выгодной для управления ИК-излучением, поскольку характеризуется обратным вкладом эволюции полярных микрообластей (их размеры и природа будут рассмотрены ниже) в диэлектрическую поляризацию и в ЭО-эффект и незначительным светорассеянием. Этот вклад полярных микрообластей приводит к нелинейной зависимости $P(E)$. Из рис. 4, а видно, что для керамики данного состава зависимость $\Delta n(E)$ является квадратичной только при $T \geq 60^\circ\text{C}$. В интервале $20 \leq T \leq 60^\circ\text{C}$ наблюдается другого рода функция $\Delta n(E)$, например, при $T = 25^\circ\text{C}$ зависимость эффективного двупреломления от приложенного электрического поля следующая $\Delta n \sim E^4$ (см. рис. 4, а) до значений $E < 7,0$ кВ/см, и данную керамику в таких условиях нельзя характеризовать квадратичным ЭО-коэффициентом \bar{R} по отношению к электрическому



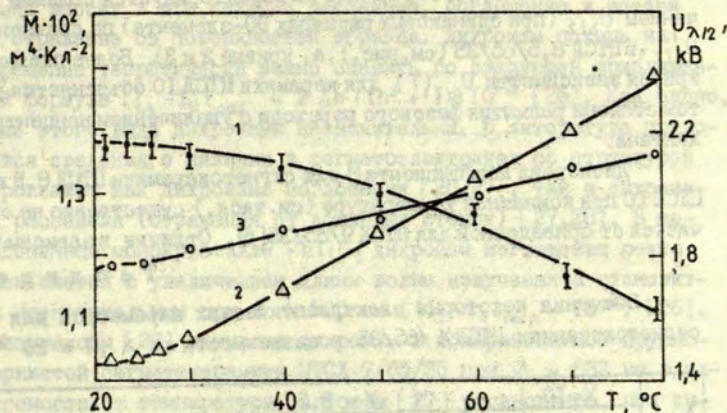
Р и с. 4. Зависимость эффективного двуупреомления Δn от электрического поля (а) и диэлектрической поляризации (б) для ЦТСМ 8,5/65/35 при различных значениях T .

а: кривая 1 - 25 °С, 2 - 40 °С, 3 - 60 °С, 4 - 80 °С;
б: кривая 1 - 25 °С, 2 - 80 °С. $\lambda = 5,56 \text{ мкм}$.

полю ($\Delta n = -(1/2)n^3 \bar{R} E^2$). По отношению к диэлектрической поляризации P при $T \geq 20$ °С в целом наблюдается квадратичный ЭО-эффект (см.рис.4,б):

$$\Delta n = -(1/2)n^3 \bar{M} P^2, \quad (6)$$

где \bar{M} - эффективный квадратичный ЭО-коэффициент. На рис.5,а приводится температурная зависимость \bar{M} для излучения с $\lambda = 5,56 \text{ мкм}$. Ход кривой $\bar{M}(T)$ примерно такой же, как и в видимом диапазоне излучения [22,23]. Увеличение значения \bar{M} при понижении T может быть обусловлено увеличением вклада полярных микрообластей, а также дополнительным индуцированием во внешнем поле E новых полярных областей, имеющих ориентацию полярных осей преимущественно в направлении E . Исследования доменной структуры методами быстрого разрешения керамических образцов, имеющих четко выраженную двойную петлю гистерезиса с минимальным значением остаточной поляризации при выключенном электрическом поле, показали наличие в деполаризованном состоянии



Р и с.5. Температурная зависимость 30-коэффициента $\bar{M}(T)$ (кривая 1) и полуволнового напряжения $U_{\lambda/2}(T)$ (кривая 2) для ЦТСЛ 8,5/65/35 ($d = 2,91$ мм, $l = 2,88$ мм) и $U_{\lambda/2}(T)$ (кривая 3) для ЦТСЛ 10/65/35 ($d = 14,98$ мм, $l = 2,02$ мм). $\lambda = 5,56$ мкм.

полирных микроболастей (диаметр 100-300 Å [24,25]). Приложение электрического поля приводит, по представлению на данное время к обратимому росту числа и объема этих микроболастей.

Для образцов сегнетокерамики с различной концентрацией лантана исследовались также температурные зависимости полувогного напряжения $U_{\lambda/2}$, из которых следует, что с точки зрения термостабильности в исследованном интервале температур предпочтительнее состав ЦТСЛ 10/65/35, однако он характеризуется большим значением $U_{\lambda/2}$ (при одинаковых размерах 30-элемента) по сравнению с $U_{\lambda/2}$ в ЦТСЛ 8,5/65/35 (см. рис.: а, кривые 2 и 3). Более плавная кривая зависимости $U_{\lambda/2}(T)$ для керамики ЦТСЛ 10 объясняется ростом степени размытия фазового перехода с увеличением концентрации лантана.

Дисперсия коэффициента \bar{M} для сегнетокерамики ЦТСЛ 8,5 и ЦТСЛ 10 при комнатной температуре (см. табл.) существенно не отличается от приведенной для ЦТСЛ 9/65/35 [6]. Отличия в зависимостях

Т а б л и ц а

Значения некоторых электрооптических параметров для сегнетокерамики ЦТСЛ X/65/35 в зависимости от λ , $T = 20^\circ\text{C}$

λ , мкм	X=10		X= 8,5				G
	$U_{\lambda/2}$, кВ $d=2,91$ мм $l=2,88$ мм	$U_{\lambda/2}$, кВ $d=14,98$ мм $l=2,02$ мм	$\Delta n \cdot 10^3$ $E=6,5$ кВ/см	$M \cdot 10^2$ $M^4 \cdot \text{Кл}^{-2}$	β_1 , см $^{-1}$ $E=9,2$ кВ/см	β_n , см $^{-1}$ $E=9,2$ кВ/см	
0,63	0,83	0,84	4,5	1,64	63,2	69,8	0,29
1,15	1,05	0,96	3,2	1,50	17,7	21,8	0,18
3,39	1,33	1,22	2,6	1,45	1,73	2,45	0,06
5,56	1,76	1,45	1,9	1,38	0,168	0,249	0,02

полувогного напряжения $U_{\lambda/2}$ от длины волны излучения для ЦТСЛ 8,5 ($U_{\lambda/2} \sim \lambda^{1/4}$) и для ЦТСЛ 10 ($U_{\lambda/2} \sim \lambda^{1/2}$), связаны с дисперсией 30-эффекта и с нелинейной зависимостью $P(E)$ в сегнетокерамике ЦТСЛ 8,5 (см. рис. 3, б). В таблице представлена также дисперсия коэффициента электрически индуцируемого рассеяния света β для керамики ЦТСЛ 8,5, определенной по формуле

$$\beta = - (1/d) \ln(I_E/I_0), \quad (7)$$

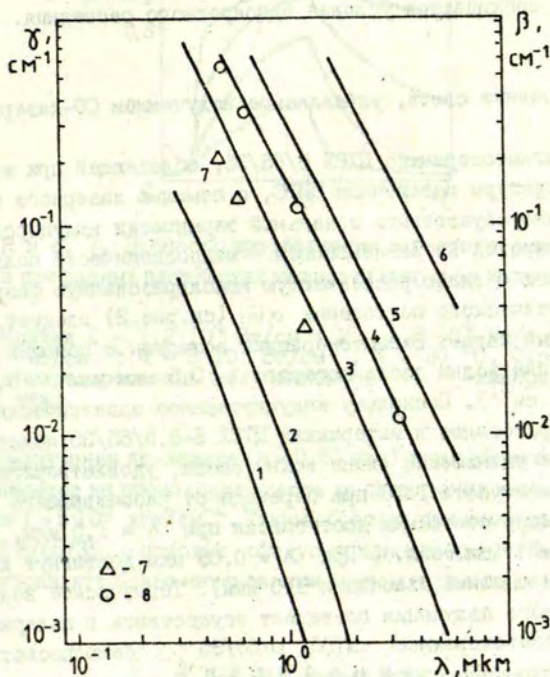
где d - толщина рассеивающей области в керамике, I_0 - светопропускание при отсутствии внешнего воздействия на керамику, I_E - све-

топропускание в случае приложения внешнего электрического поля E (см. рис. 3,6). При значении $E > E_{кр1}$ четко наблюдается линейный дихроизм ослабления, заключающийся в том, что ослабление света, поляризованного в направлении внешнего электрического поля, превосходит ослабление света, поляризованного перпендикулярно внешнему полю. Мы пользуемся термином "дихроизм ослабления", пока не выяснено, какой вклад вносит в это явление рассеяние, поглощение и потери на отражение от поверхностей образца. Дихроизм потерь на отражение теоретически можно оценить по следующей приближенной формуле $|I_{\perp} - I_{\parallel}|_{\text{отр}} = 2 \Delta n / (n^2 + 1) \approx 10^{-3}$ [26]. Как видно, роль этого вида дихроизма незначительна. В литературе приводятся сведения о наличии в сегнетоэлектриках со структурой перовскита как дихроизма поглощения [26,27], так и дихроизма рассеяния (отражения от доменных стенок) [27,28]. В монокристалле PbTiO_3 дихроизм поглощения резко уменьшается с увеличением длины волны излучения и становится незначительным при $\lambda = 500$ нм ($|I_{\perp} - I_{\parallel}|_{\text{погл}} = 10^{-2}$) [26]. Капениексом [27] изучался дихроизм в поляризованной крупнозернистой сегнетокерамике ЦТСЛ 7/65/35 при $\lambda = 633$ нм в зависимости от температуры. Автором [27] установлено, что дихроизм $G = (I_{\perp} - I_{\parallel}) / (I_{\perp} + I_{\parallel})$ как и остаточная поляризация, сохраняется после снятия внешнего поля, а по мере повышения температуры образца дихроизм проходит через максимум и уменьшается до нуля при температуре фазового перехода. Клотиншем и Котлерисом при исследовании и развитии модели рассеяния света за хаотическим фазовым экраном [28] показано наличие дихроизма рассеяния в определенном состоянии поляризации пластины. Из вышеизложенного следует, что дихроизм ослабления, наблюдаемый нами в сегнетокерамике ЦТСЛ 8,5, при $E > E_{кр1}$ во всем спектральном интервале исследований обусловлен наличием макроскопических областей - доменов, ориентированных преимущественно в направлении внешнего поля, и в основном является дихроизмом рассеяния, убывающим по мере увеличения λ (см. табл.). Дисперсия коэффициентов β_{\perp} и β_{\parallel} , соответственно характеризующих ЭИРС при ориентации поляризации падающего света параллельно и перпендикулярно внешнему полю, приближенно подчиняется зависимости $\beta \sim (\Delta n)^2 \lambda^2$, установленной для

поляризованной сегнетокерамики ЦТСЛ 8/65/35 в видимом диапазоне света [29]. Отсутствие дихроизма рассеяния в материале ЦТСЛ 8,5/65/35 при значениях электрического поля $E < E_{kp1}$ свидетельствует об отсутствии макроскопической поляризации в этой области полей. Плавно возрастающие с увеличением электрического поля относительно небольшие значения β (см. табл.) свидетельствуют о постепенной эволюции вышеупомянутых микрообластей поляризации [24, 25]. Предположим, что анизотропия и преимущественная ориентация этих микрообластей незначительны, тогда, используя теорию светорассеяния Усова и Шермергора [19], попытаемся оценить их средний размер из экспериментально полученных зависимостей $\beta(\lambda)$. На рис. 6 представлено семейство теоретически рассчитанных кривых дисперсии коэффициента светорассеяния $\gamma(\lambda)$ по формуле (8), приспособленной для случая прозрачной сегнетокерамики

$$\gamma = \frac{4\pi(\Delta n)^2}{n^2\lambda} \left[\frac{\lambda}{4\pi a} + \frac{16\pi^3 a^3}{\lambda^3(1+16\pi^2 a^2/\lambda^2)} - \frac{\lambda}{8\pi a} \left(1 + \frac{\lambda^2}{8\pi^2 a^2} \right) \ln \left(1 + \frac{16\pi^2 a^2}{\lambda^2} \right) \right]. \quad (8)$$

В теоретических расчетах учитывались дисперсии $\overline{\Delta n}$ и n , определенные в ходе работы экспериментально. Из сопоставления теоретических зависимостей $\gamma(\lambda)$ с экспериментальными $\beta(\lambda)$ для разных значений электрического поля в области $E < E_{kp1}$ оценено изменение среднего размера полярных микрообластей в зависимости от E вблизи E_{kp1} . В интервале полей от 4,5 до 6,5 кВ/см значения среднего размера, вычисленные с помощью формулы (8), плавно растут от 0,1 до 1 мкм. Этот результат согласуется с данными из работ [29, 30], в которых применялась теория рассеяния Фелая - Ганса [31]. Известное уменьшение диаметра центров рассеяния от 8 до 7 мкм в керамике ЦТСЛ 8/65/35 при увеличении напряжения электрического поля от 2 до 10 кВ/см [30] определено в случае нахождения керамики в макроскопически поляризованном состоянии (при снятии внешних воздействий сохраняется макроскопически поляризованное состояние). Напомним, что исследованная нами сегнетокерамика ЦТСЛ 8,5/65/35 при комнатной температуре находится в микроскопически поляризованном состоянии (размер вероятных центров рассеяния 0,01-0,03 мкм [24, 25]. Оценка диаметра рассеивающих центров при $E > E_{kp1}$ нами не проводилась поскольку



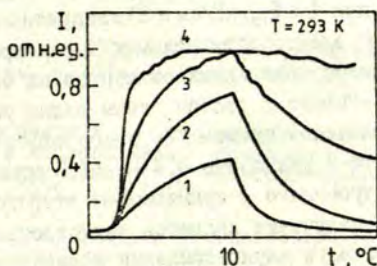
Р и с. 6. Теоретически вычисленные (по формуле (8)) дисперсионные зависимости $\gamma(\lambda)$ при разных значениях среднего диаметра \bar{a} рассеивающих центров с учетом экспериментально определенной дисперсии $n(\lambda)$ и $\Delta n(\lambda)$.

1 - $\bar{a} = 0,05 \mu\text{m}$; 2 - $0,1 \mu\text{m}$; 3 - $0,5 \mu\text{m}$; 4 - $1 \mu\text{m}$; 5 - $2 \mu\text{m}$; 6 - $10 \mu\text{m}$ и экспериментально определенные значения $\beta(\lambda)$: 7 - при $E = 5 \text{ кВ/см}$; 8 - при $E = 6 \text{ кВ/см}$.

при этих условиях неприменима вышеупомянутая теория рассеяния электромагнитных волн в неполярных диэлектриках - имеет-ся значительная преимущественная ориентация полярных областей и не соблюдаются условия однократного рассеяния.

Рассеяние света, управляемое излучением СО-лазера

В сегнетокерамике ЦТСЛ 8/65/35, обладающей при комнатной температуре остаточным ЭИРС, с помощью лазерного излучения можно осуществить локальный термически индуцированный фазовый переход из рассеивающей - макроскопически поляризованной фазы в слабо рассеивающую неполяризованную фазу. Из кривой оптического поглощения $\alpha(\lambda)$ (см. рис. 2) следует, что эффективный нагрев сегнетокерамики возможен с помощью излучения, длина волны света которого $\lambda < 0,5$ мкм или $\lambda > 5,5$ мкм (где $\alpha > 1 \text{ см}^{-1}$). Поскольку индуцированное электрическим полем светорассеяние в материалах ЦТСЛ 8-8,5/65/35 монотонно растет при уменьшении длины волны света, удовлетворительные значения контраста 1:10 при переходе от рассеивающего к нерассеивающему состоянию достигаются при $\lambda = 1,5$ мкм, где $\beta = 10 \text{ см}^{-1}$ (см. табл.). При $\lambda = 0,63$ мкм достигнут контраст 1:500 (при толщине пластинки 910 мкм). Термическое воздействие лазерного излучения позволяет осуществить в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ 8/65/35 самопросветление или управление света светом. На рис. 7 показан процесс просветления при разных плотностях мощности излучения СО-лазера. Степень просветления контролировалась излучением He-Ne-лазера ($\lambda = 0,63$ мкм). Пластинка керамики ЦТСЛ имела толщину $d = 0,43$ мм, рабочую площадь 5×5 мм и была предварительно поляризована напряжением $U = 5$ кВ, приложенным к электродам, расположенным на торцах пластинки. Установлено, что при интенсивностях излучения СО-лазера $I < 2 \cdot 10^4 \text{ кВт/см}^2$ процесс просветления является обратимым, а при больших интенсивностях и большем объеме просветленной части керамики процесс просветления становится необратимым (см. рис. 7). В сфокусиро-



Р и с. 7. Процессы просветления сегнетокерамики ЦТСЛ 8/65/35 при разных плотностях мощности импульса излучения СО-лазера.

Кривая 1 - $1,2 \cdot 10^4$ Вт/см²; 2 - $1,8 \cdot 10^4$ Вт/см²; 3 - $2,3 \cdot 10^4$ Вт/см²; 4 - $3 \cdot 10^4$ Вт/см². $T = 20^\circ\text{C}$. Степень просветления контролировалась излучением He-Ne - лазера ($\lambda = 0,63$ мкм).

ванном излучении Кг-лазера ($\lambda = 0,65$ мкм) термостимулированный фазовый переход не происходил вплоть до достижения интенсивности излучения $I = 5 \cdot 10^5$ кВт/см². Таким образом, применяя сегнетокерамику ЦТСЛ 8/65/35, с помощью сфокусированного излучения СО-лазера можно управлять более интенсивным светом видимого диапазона.

З а к л ю ч е н и е

Дадим оценку и некоторые предложения о возможном применении и дальнейшем исследовании прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ 8-10/65/35 в ИК-диапазоне излучения.

1. Наименьшие потери света в прозрачной сегнетокерамике ЦТСЛ имеются в области длин волн $2 < \lambda < 4$ мкм ($\alpha < 5 \cdot 10^{-2}$ см⁻¹), за исключением пика поглощения α при $\lambda = 2,87$ мкм, обусловленного локальными фоновыми колебаниями ионов OH^- . В дальнейшем предстоит изучить причины присутствия ионов OH^- во всем объеме сегнетокерамики и возможность уменьшения их концентрации.

2. Сегнетокерамика ЦТСЛ 8,5/65/35, имеющая двойную петлю диэлектрического гистерезиса, при комнатной температуре обла-

дает: 1) эффектом обратимого электрически индуцированного светорассеяния при $E > E_{кр1}$ кВ/см и 2) квадратичным относительно поляризации P электрооптическим эффектом при $E < E_{кр1}$ кВ/см. Контрастность светоправляющих элементов на основе первого эффекта быстро убывает с ростом длины волны управляемого излучения и практическое применение этого эффекта может осуществляться только в диапазоне $0,4 < \lambda < 1,5$ мкм. Контрастность модулятора, построенного с применением второго эффекта, в видимом диапазоне излучения является неудовлетворительной из-за оптического остаточного двупреломления и деполяризации света. С увеличением длины волны излучения в пределах до 6 мкм контрастность устройств растет примерно пропорционально λ^2 и достигает удовлетворительных значений в диапазоне 2 мкм $< \lambda < 6$ мкм ($K > 10^3$, при $\lambda = 3,39$ мкм). В ИК-области ЦТСЛ 8,5/65/35 по сравнению с ЦТСЛ 10/65/35 обладает меньшим полуволновым напряжением и быстродействием не хуже $< 10^{-5}$ с.

3. В сегнетокерамике ЦТСЛ 8,5/65/35 при $E > E_{кр1}$ кВ/см наблюдается дихроизм светорассеяния, убывающий по мере увеличения длины волны излучения λ . При значениях $E < E_{кр1}$ кВ/см дихроизм не констатировался. В этой области электрических полей зависимость $\beta(\lambda)$ хорошо описывается теорией рассеяния электромагнитных волн в неоднородных диэлектриках [9,19] и с помощью ее оценено изменение среднего размера полярных микрообластей в зависимости от E .

4. В поляризованной керамике ЦТСЛ 8/65/35 в определенных условиях с помощью лазерного излучения возможно осуществить самопросветление ($\lambda < 0,5$ мкм) или управление света светом (оптимальные длины волны: а) управляющего излучения $\lambda > 5,5$ мкм, б) управляемого излучения $0,6 < \lambda < 1,5$ мкм).

Автор благодарен сотрудникам отдела синтеза сегнетоэлектрических материалов НИИФТТ ЛГУ им.П.Стучки за предоставление для исследований образцов сегнетокерамики и признателен М.П.Озолиньшу за постоянный интерес к работе и полезную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Land C.E., Thacher P.D., Hartling G.H. // Appl.Sol. State Science. - 1974. - Vol.4. - P.137-233.

2. Штернберг А.Р. Современное состояние в технологии получения, в исследовании и применении электрооптической сегнетокерамики (обзор) // Электрооптическая сегнетокерамика. - Рига, 1977. - С.5-104.

3. Carl K., Geisen K. Dielectric and Optical Properties of a Quasiferroelectric PLZT Ceramic // Proc. IEEE. - 1973. - Vol.61, N 7. - P.967-974.

4. Thacher P.D. Refractive Index and Surface Layers on Ceramic (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Compounds // Appl.Opt. - 1977. - Vol.16, N 12. - P.3210-3213.

5. Blümich C.P., Germer R. Electrooptic Shutters with PLZT Ceramics for Infrared Applications // J.Phys.E: Sci. Instr. - 1979. - Vol.12, N 3. - P.770-774.

6. Sternberg A., Hlidak P., Zvara M. Electrooptic Effect in PLZT Ceramics in the Infrared // Phys.status solidi,a. - 1981. - Vol.64. - P.K149-K159.

7. Васиев А.Г., Берзинь Я.Я., Гурашвили В.А., Изюмов С.В., Кните М.Э., Тяжев В.Я., Штернберг А.Р. Поперечный электрооптический эффект в спектральном диапазоне излучения СО-лазера // Тез.докл. III Всесоюз.конференции "Оптика лазеров". - Л., 1982. - С.215.

8. Кните М.Э., Штернберг А.Р., Озолинш М.П. Оптические и электрооптические свойства сегнетокерамики ЦТСЛ и СНС в инфракрасном диапазоне излучения // Получение, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики. - Рига, 1985. - С.130-132.

9. Knite M., Sternberg A., Ozolinsh M. Some Optic and Electrooptic Properties of PLZT and PSN Ferroelectric Ceramics in the Infrared // Ferroelectrics. - 1986. - Vol.69, N 1/2. - P.89-93.

10. Ливиньш М.Г., Пиннис Т.Я., Сеглиньш Я.А., Звиргзс Д.А. Установка для рекристаллизации электрооптической керамики // Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук. - 1984. - № 5. - С.42-45.

11. Масычев В.И., Плотниченко В.Г., Сысоев В.К. Перестраиваемый лазер на окиси углерода // Квантовая электроника. - 1981. - № 7. - С.1540-1550.

12. Zwirgzds J.A. Refractive Index of Polycrystalline Ferroelectrics Determined by the Brewster Angle Method // Phys.status solidi, a. - 1975. - Vol.32. - P.K181-K185.

13. Kirkby C.J. Large Aperture, Low Voltage PLZT Ceramic Modulator for Laser Q-Switching at 1064 nm // Electro-optic / Laser Intern. UK-76. - 1976. - P.84-88.

14. Сосонский А.М., Казанцева Н.Н., Кошкин Г.В., Фейгим Д.М., Першин М.П. Модулятор неполяризованного излучения на основе керамики ЦТСЛ // Оптико-мех.пром-сть, - 1984. - № 6. - С.28-29.

15. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.Б. Оптические постоянные природных и технических сред: Справочник. - Л., 1984. - 216 с.

16. Димза В.И., Круминь А.Э., Лубнин Е.Н., Томашпольский Ю.Я., Шесанов Л.А. Комплексное исследование состава и структуры поверхности прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ // Изв.АН СССР. Неорган.материалы. - 1986. - Т.22, № 1. - С. 135-138.

17. Klein H.Ph. Techniques for Measuring Absorption Coefficients in Crystalline Materials // Optical Engineering. - Vol.20, N 5. - P.790-794.

18. Collins A.T. Errors in the Measurement of Optical Absorption Coefficients // J.Phys.E: Sci. Instr. - 1982. - Vol.12. - P.1000-1001.

19. Усов А.А., Шермергор Г.Д. Рассеяние и скорость распространения электромагнитных волн в неоднородных диэлектриках // Ж. теорет. физ. - 1978. - Т.48, № 6. - С.1132-1141.

20. Bollmann W. Estimation of the Kind of Foreign Cation Incorporation into LiNbO_3 Crystals by Investigation of the IR Absorption Due to OH^- Ions // Cryst.Res.Technol. - 1982. - Vol.17, N 5, - P.K48-51.

21. Förster A., Hesse H., Kerphan S., Wöhlecke M. OH Stretching Vibrations in Monodomain KNbO_3 // Solid State Commun. - 1986. - Vol.57, N 5. - P.373-375.

22. Штернберг А.Р., Кните М.Э. Концентрационные, температурные и временные зависимости электрооптических коэффициентов для сегнетокерамики ЦТСЛ /65/35 // 9-е Всесоюзное совещание по сегнетоэлектричеству: Тез.докл. - Ростов-на-Дону. - 1979. - Ч.1. - С.205.

23. Штернберг А.Р., Озолиньш М.П. Температурные и временные зависимости электрооптических коэффициентов для сегнетокерамики ЦТСЛ /65/35 и СНС // Разработка, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики. Тез.докл. - Рига, 1982. - С.58-59.

24. Ишук В.М., Преснякова О.В. Исследование легированных лантаном твердых растворов цирконата-титаната свинца методом электронной микроскопии. - Изв.АН СССР. Неорган.материалы. - 1985. - Т.21, № 7. - С.1193-1202.

25. Yin Z.W. Studies on Macroscopic Property and Microstructural Changes in PLZT Ferroelectric Ceramics // Jap.J. Appl.Phys. - 1985. - Vol.24, Suppl. 24-2. - P.442-444.

26. Kleeman W., Schäfer F.J., Rytz D. Crystal Optical Studies of Precursor and Spontaneous Polarization in PbTiO_3 // Phys.Rev.B. - 1986. - Vol.34. - N 11. - P.7873-7879.

27. Капениекс А.Э. Определение матрицы Миллера прозрачной сегнетокерамики типа ЦТСМ в поперечном электрическом поле // Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук. - 1980. - № 6. - С.61-65.

28. Клотиньш Э.Э., Котлерис Ю.Я. Поляризация света за хаотически двулучепреломляющим фазовым экраном // Автометрия. - 1985. - № 2. - С.62-65.

29. Василевская А.С., Гродненский И.М., Сонин А.С. Управляемое рассеяние света в прозрачных сегнетоэлектриках // Физ.твердого тела. - 1977. - Т.19, № 3. - С.795-803.

30. Василевская А.С., Гродненский И.М., Сонин А.С. Размер и концентрация рассеивающих центров в твердом растворе $(\text{Pb,Ld})(\text{Zn,Ti})\text{O}_3$ // Физ.твердого тела. - 1976. - Т.18, № 7. - С.2127-2128.

31. Хюлт Ван де. Рассеяние света малыми частицами. - М., 1961. - 536 с.

Статья поступила 8 мая 1987 года.

ОСОБЕННОСТИ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ
СЕГНЕТОКЕРАМИКИ ЦТСЛ И СНС

А.В.Плауде

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Проведены электронно-микроскопические исследования особенностей доменной структуры в сегнетокерамике цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном (ЦТСЛ $x = 8;9;10$), и скандата-ниобата свинца (СНС). Установлено изменение размеров доменов в зависимости от величины воздействия одосного механического напряжения и поляризации электрическим полем.

В в е д е н и е

Как светопропускание образца, так и электрически управляемое рассеяние света в электрооптической сегнетокерамике определяется изменением доменной структуры, происходящим в зависимости от приложенного внешнего электрического поля. Поэтому изучению доменной структуры керамики ЦТСЛ, особенно образцов с составом из "области нечеткой симметрии" [1] уделяется весьма большое внимание [1-10]. При комнатной температуре рентгенографически нельзя выявить отклонения от кубической симметрии этих материалов в неполяризованном состоянии. * Если материал электрически поляризован, то при сохранении в нем $8 \leq x < 10$ установлена моноклинная симметрия. [1]. В термически деполаризованном состоянии, как и в неполяризованном состоянии, рентгенографически установлена кубическая симметрия, но методом генерации второй оптической гармоники

* В работе рассматриваются литературные и экспериментальные данные, полученные при комнатной температуре, поэтому далее на это не будет специально указано.

обнаружено отклонение от центросимметричной структуры, что дает основание предполагать существование микроскопических спонтанно поляризованных областей [2,11]. В рассматриваемых материалах в неполяризованном состоянии макроскопическая доменная структура не наблюдается [1-5]. Исследуя эти материалы электронным микроскопом высокого разрешения, некоторые авторы наблюдали малые включения нецентросимметричной фазы в центросимметричную матрицу. Чанг [6] сообщает о существовании областей с тонкой полосатой микроструктурой у границ зерен. Он считает, что под влиянием внешних напряжений эти области могут стать зародышами доменов. Ванг и др. [7] в объеме зерна наблюдали микрообласти величиной 100-300 Å, количество которых меняется от зерна к зерну. Существование цилиндрических образований величиной 200-400 Å в объеме зерна обнаружили Ишук и др. [8]. Физическая причина существования такой микроструктуры не ясна. В приведенной литературе она объясняется по-разному. Одни считают, что это объяснимо локальными механическими напряжениями у границ зерен [6], другие - флуктуациями состава, вызванными скоплением точечных дефектов [7], существует и мнение [8], что это включения сегнетоэлектрической фазы в антисегнетоэлектрической матрице.

Информация об исследовании доменной структуры электрооптической керамики СНС пока ограничена (см. только [12,13]). По своему составу СНС является более простым материалом, чем ЦТСЛ. В нем отсутствует целый ряд дефектов, существующих в ЦТСЛ. СНС в неполяризованном состоянии имеет ромбоэдрическую симметрию элементарной ячейки; так же как и в ЦТСЛ, в СНС не наблюдается макроскопическая доменная структура [12,13].

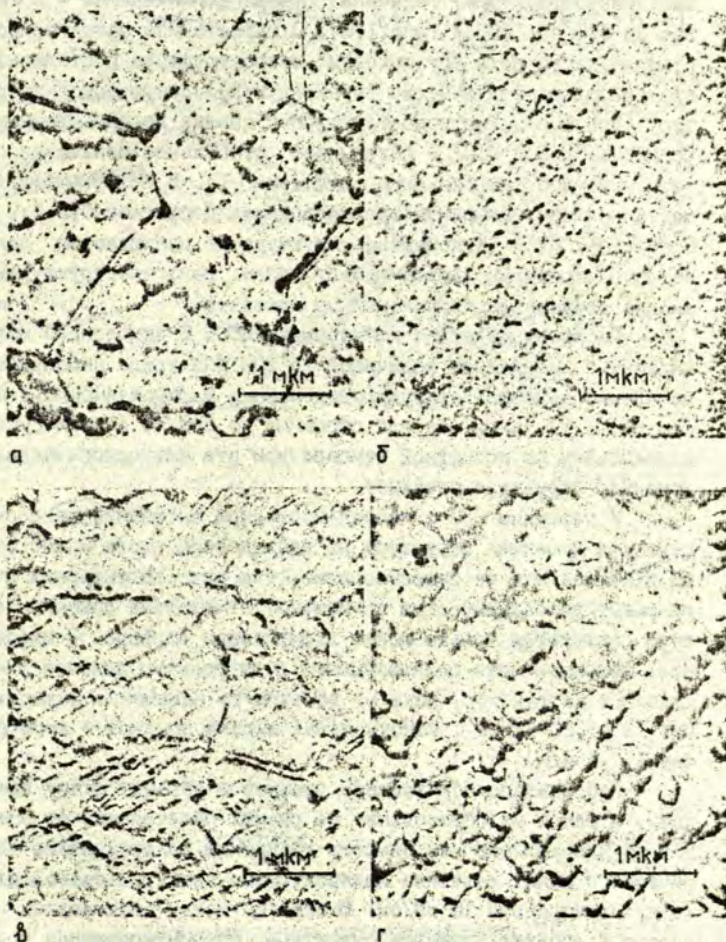
Целью нами проведенной работы явилось подробное изучение доменной структуры в керамике ЦТСЛ и СНС при различных значениях поляризующего электрического поля и механического напряжения.

Объекты и методика исследований

Керамику ЦТСЛ $x/65/35$, где $x = 8; 9; 10$ - содержание лантана, а 65/35 - соотношение циркония и титана в атомарных процентах (ЦТСЛ 8; ЦТСЛ 9; ЦТСЛ 10), и СНС ($Pb(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$) получили методом горячего прессования [14,15]. Образцы для изучения влияния поляризации электрическим полем были отшлифованы и отполированы до размера $10 \times 10 \times 0,5$ мм, а образцы для исследования воздействия на них внешних механических воздействий - до размера $10 \times 10 \times 5$ мм. Для снятия механических напряжений образцы после полировки отжигали до $800^\circ C$. Нагревом до $800^\circ C$ проводили также термическую деполяризацию образцов; это можно делать и при более низкой температуре, например, при $600^\circ C$, но в этом случае необходима более длительная выдержка. На поверхность тонких образцов напыляли два планарных электрода с шириной щели между ними 0,5 или 1,0 мм. Поляризация образцов проводилась электрическим полем напряженностью от 5 до 40 кВ/см при комнатной температуре. Образцы были подвергнуты также механическому одноосному сжатию до 200 МПа для исследования влияния на них механических напряжений. Выявление доменной структуры осуществили химическим травлением, а границ зерен - термическим травлением при $110^\circ C$ [2]. Термическое травление не проводилось при повторном исследовании образца, так как возможны нежелательные изменения содержания свинца. На поверхность травленных образцов напыляли угольную пленку, которую после снятия оттеняли хромом или платиной, а затем в качестве реплики исследовали в просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100ЛМ.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

У керамики ЦТСЛ 8 и ЦТСЛ 10 в неполяризованном состоянии макроскопическую доменную структуру не наблюдали (см. рис. 1, а). После поляризации электрическим полем напряженностью 5-6 кВ/см в керамике ЦТСЛ 8 и ЦТСЛ 9 появилась своеобразная "пузырько-



Р и с. 1. Микроструктура сегнетокерамики ПТСЛ 8/65/35.

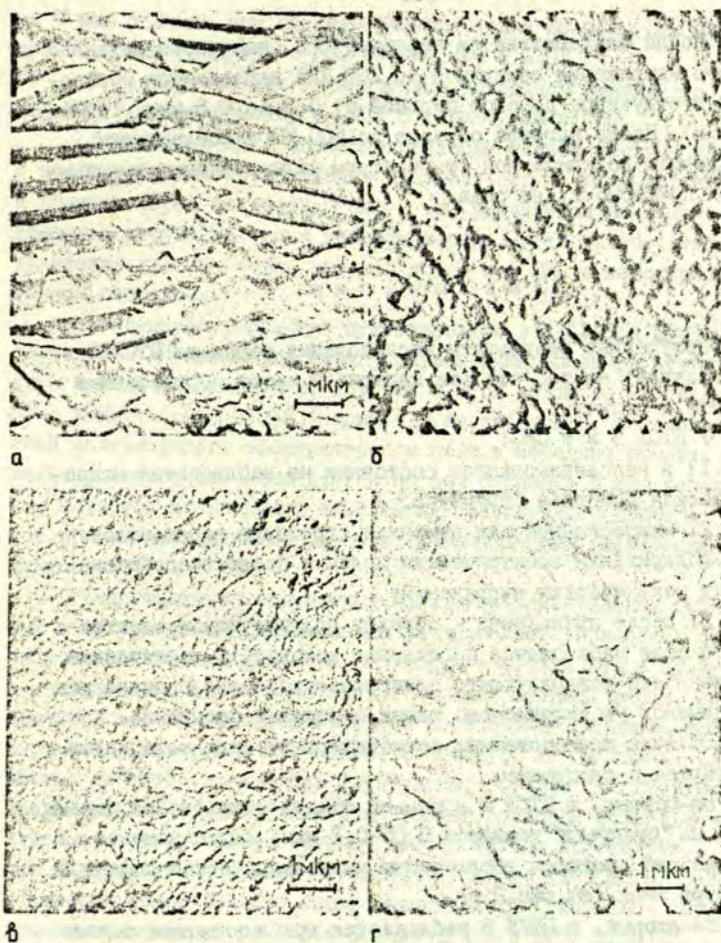
а - неполяризованная керамика, термическое и химическое травление; б - после поляризации электрическим полем напряженностью 6 кВ/см, термическое и химическое травление; в - после поляризации электрическим полем напряженностью 40 кВ/см, термическое и химическое травление; г - химически травленная поверхность после одноосного механического сжатия до 200 МПа перпендикулярно исследуемой поверхности.

вая" микроструктура. Величина "пузырьков" находится в пределах от 500 до 1000 Å (рис.1,б). С нарастанием напряженности поляризующего поля "пузырьковая" микроструктура постепенно преобразовывается в четко выраженную полосатую доменную структуру (рис.1,в). Рентгеноструктурный анализ поляризованных образцов ЦТСЛ 8 и ЦТСЛ 9 показывает стабильное искажение структуры, имеющее моноклинную симметрию [1]. В поляризованном состоянии при насыщении ширина доменов достигает 0,3-1,0 мкм. В образцах ЦТСЛ 10 доменная структура не наблюдается даже после поляризации электрическим полем; рентгеноструктурный анализ структурных изменений не выявляет.

После воздействия на керамику ЦТСЛ 8 одноосного механического напряжения величиной до 200 МПа также наблюдается появление доменной структуры с доменами шириной около 0,1 мкм (см.рис.1,г). После нагрева образцов до 600 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры эта макроскопическая доменная структура исчезает.

У керамики СНС в неполяризованном состоянии макроскопическая доменная структура не наблюдается, хотя можно было бы предполагать ее существование, так как элементарная ячейка имеет ромбоэдрическую симметрию. Отчетливая доменная структура появляется только после поляризации образца. С нарастанием напряженности поляризующего поля размеры доменов увеличиваются до тех пор, пока не достигнуто насыщение поляризации (от 12 до 20 кВ/см). Максимальная ширина доменов в этом случае 1-1,5 мкм.

Наблюдалось образование доменов в образце между электродами, а также их образование на разных расстояниях от электродов по направлению наибольшего градиента поляризующего электрического поля. Величина поляризующего электрического поля между электродами 15 кВ/см. В образце между электродами наблюдается полосатая доменная структура, сориентированная приблизительно по нормали к электрическому полю (рис.2,а). В зависимости от расстояния от электродов размер образовавшихся в образце доменов уменьшается (см.рис.2,б; в этом случае ширина доменов уменьшается с 1,0 до 0,2 мкм).



Р и с. 2. Микроструктура сегнетокерамики СНС.

а - химически травленая поверхность образца между электродами после поляризации электрическим полем напряженностью 15 кВ/см; б - химически травленая поверхность на расстоянии 1-2 мм от электродов; в - химически травленая поверхность на расстоянии 10 мм от электродов; г - химически травленая поверхность после одноосного механического сжатия до 200 МПа перпендикулярно исследуемой поверхности.

После воздействия на керамику СНС одноосного механического напряжения величиной до 200 МПа наблюдается образование в структуре доменов шириной от 0,3 до 0,6 мкм (см. рис.2,г). После нагрева образца до 600 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры размеры доменов уменьшаются примерно в два раза.

З а к л ю ч е н и е

Полученные результаты исследования керамики ЦТСЛ 8 и СНС указывают на то, что эти материалы имеют определенные сходства и отличия.

У ЦТСЛ 8 и у СНС:

1) в неполяризованном состоянии не наблюдается макроскопическая доменная структура;

2) макроскопическая доменная структура наблюдается после поляризации электрическим полем и после воздействия внешних механических напряжений;

3) после приложения к образцу поляризующего электрического поля наблюдается зарождение доменов. С нарастанием напряженности поляризующего электрического поля сначала размеры доменов увеличиваются, затем наступает насыщение.

Отличия исследованных сегнетокерамических материалов заключаются в следующем.

Во-первых, в ЦТСЛ 8 в ранней стадии образования домены похожи на "пузырьки" размером 0,05-0,1 мкм; форма доменов в СНС в начале процесса образования макроскопической доменной структуры иная (см.рис.2,в).

Во-вторых, в ЦТСЛ 8 наблюдается приблизительно одинаковое зарождение и рост доменов по всему объему зерен, но в СНС наблюдается преимущественный рост размеров от границ зерен.

В-третьих, в ЦТСЛ 8 размеры доменов при насыщении практически не зависят от размера зерен; в СНС ширина доменных полос при насыщении достигает 1 мкм при среднем размере зер-

на 7 мкм и 2 мкм при среднем размере зерна 20 мкм. При насыщении размеры доменов в СНС больше, чем в ЦТСЛ 8.

В-четвертых, при механическом одноосном сжатии до 200 МПа размеры доменов в ЦТСЛ 8 меньше, чем в СНС.

В-пятых, в ЦТСЛ после поляризации электрическим полем и после химического травления доменная структура выявляется, а границы зерен не выявляются; в СНС выявляются не только доменная структура, но и границы зерен. Путем химического травления границы зерен не выявляются и в СНС в неполяризованном состоянии.

По-видимому, причина существования в ЦТСЛ 8 и ЦТСЛ 9 "пузырьков" на начальной стадии образования доменной структуры и наличия включений, которые в этой керамике наблюдали Ванг и Ишук (см. [7] и [8]) одна и та же. Возможно, что аналогией поляризующего электрического поля в методике реплик, когда в микроскопе исследуется не сам образец, а его реплика, является неконтролируемый заряд исследуемого образца при прямом наблюдении образца в просвечивающем электронном микроскопе.

Сопоставление полученных нами экспериментальных данных с литературными данными еще не позволяет установить причину возникновения доменной структуры в объеме зерна ЦТСЛ-8. Как показывают экспериментальные данные, границы зерен не являются местом преимущественного образования доменов. Экспериментально трудно проверить, существуют ли скопления точечных дефектов, вызывающих флуктуации состава. Для проверки предположения о включениях сегнетоэлектрической фазы в антисегнетоэлектрическую матрицу целесообразно проследить, как образование доменной структуры происходит в ЦТСЛ 8/70/30, в котором существование антисегнетоэлектрической фазы при комнатной температуре более вероятно, чем в ЦТСЛ 8/65/35.

В заключение автор благодарит М.П.Озолиньша, А.Р.Ютерберга и А.Э.Крумина за полезную дискуссию при обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штернберг А.Р., Фрицберг В.Я., Борман К.Я., Шебанов Л.А., Церро И.Т., Фрицберг П.А., Виркс Э.Х., Зирните А.В. Комплексное исследование особенностей структуры и фазовых переходов в ЦТМ состава $x/65/35$. // Электрооптическая сегнетокерамика. - Рига, 1977. - С.138-167.
2. Michel C., Sicignano A. Observation of Field-Induced Microstructure in β Phase of $8/65/35$ PLZT Electro-Optic Ceramics. // Appl.Phys.Lett. - 1974. - Vol.24, N 11. - P.559-562.
3. O'Bryan H.M., Meitzler A.H. Enhanced Ordering of Ferroelectric Domains in PLZT Ceramics // Bull.Amer.Ceram. Soc. - 1972. - Vol.51, N 5. - P.479-485.
4. Keve E.T., Bye K.L. Phase Identification and Domain Structure in PLZT Ceramics // J.Appl.Phys. - 1975. - Vol.46, N 2. - P.810-818.
5. Schmidt G., Arndt H., Borchardt G., von Cieminski J., Petzsche T., Bormann K., Sternberg A., Zirnitz A. and Isupov V.A. Induced Phase Transitions in Ferroelectrics with Diffuse Phase Transition // Phys.stat. solidi, a. - 1981. - P.501-509.
6. Chang Yu-Jin. An Electron Microscopic Investigation of Grain Boundary Phenomena in $8/65/35$ PLZT Ceramics // Ferroelectrics Lett. - 1982. - Vol.44, N 6. - P.173-178.
7. Wang P.C., Chen Z.L., Xie X.M., Yin Z.W., Wen S.L., Song X.Y. Tem Study of PLZT Ceramics // Ferroelectrics Lett. - 1985. - Vol.4, N 2. - P.47-51.
8. Ишук В.М., Преснякова О.В. Исследование легированных лантаном твердых растворов цирконата-титаната свинца методом электронной микроскопии // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1985. - Т.21, № 7. - С.1199-1202.
9. Miyachi K., Toda G. Observation of Ferroelectric Domain Structures in PLZT $7,6/70/30$ Ceramics // J.Ceram.Soc. Japan. - 1977. - Vol.85, N 7. - P.341-345.
10. Arndt H., Schmidt G., Vogel N. Influence of Uniaxial Pressure on the Properties of PLZT Ceramics // Ferroelectrics. - 1984. - Vol.61, N 1-3. - P.9-18.
- II. Либертс Г.В., Фрицберг В.Я. Выявление упорядочения в параэлектрической фазе кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков методом ГВГ // Физические свойства сегнетоэлектрических материалов. - Рига, 1981. - С.78-89.

12. Штернберг А.Р., Бруверис И.Э., Кните М.Э., Шебанов Л.А., Либертс Г.В., Фрицберг П.А., Борман К.Я., Капестинекс А.Э., Биркс Э.Х., Зирните А.В., Капостиньш П.П. Получение и физические свойства прозрачной сегнетокерамики $Pb(Sr_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ // Физика и химия твердого тела. - М., 1978. - С.75-86.

13. Плауде А.В. Влияние технологии и электрического поля на микроструктуру сегнетокерамики СНС // II Международный семинар-выставка "Получение, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики", посвященный памяти профессора В.Я.Фрицберга: Тез.докладов. - Рига, 1985. - С.56.

14. Штернберг А.Р., Важа А.Я., Антонова А.К., Круминь А.Э., Бруверис И.Э., Брант А.Э., Капостиньш П.П., Либертс Г.В., Харья Я.А. Получение и физические характеристики электрооптической сегнетокерамики на основе ЦТСН // Электрооптическая сегнетокерамика. - Рига, 1975. - С.185-209.

Статья поступила 15 января 1987 года.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ
ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯК.Я.Борман, Я.В.Бурак*, И.Т.Перро, М.А.Кудзайныш,
И.Т.Лысейко*НИИ физики твердого тела ЛПУ им. Петра Стучки
* г. Львов

Исследованы температурные зависимости теплового расширения и упругих свойств, микротвердость и генерация второй оптической гармоники монокристаллов тетрабората лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), выращенных методом Чохральского. Выявлена анизотропия коэффициента линейного теплового расширения, микротвердости, упругих модулей и интенсивности генерации второй оптической гармоники. В температурном интервале 83–228 К обнаружен скачкообразный характер теплового расширения. Амплитуда и температура скачков непостоянны и зависят от скорости изменения температуры и предыстории образца. В интервале температур 80–230 К выявлено особое поведение коэффициентов теплового расширения и упругих свойств, указывающее, в частности, на наличие структурных фазовых переходов.

В в е д е н и е

Перспективным материалом для акустоэлектронных устройств, работающих на поверхностных акустических волнах, является тетраборат лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [1]. Известно, что кристаллы тетрабората лития при комнатной температуре имеют тетрагональную структуру (4mm); параметры решетки $a = b = 9,477 \text{ \AA}$, $c = 10,286 \text{ \AA}$; плотность $2,44 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$; диэлектрическая проницаемость $\epsilon_a = 8,5$; $\epsilon_c = 8,2$; коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) $\alpha_a = 13 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $\alpha_c = -4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$; твердость по шкале Мооса ~ 6 ; температура плавления 1190 К [2–6]. Исследования тетрабората лития как рентгеновским, так и другими методами, насколько нам известно, пока не выявили структурных превращений.

В предлагаемой работе приводятся результаты исследования некоторых физических свойств, в частности, теплового расширения и упругих свойств, микротвердости и генерации второй оптической гармоники монокристаллов тетрабората лития с целью уточнения данных об указанных свойствах при комнатной температуре, а также установления их температурных зависимостей с выявлением особых температурных точек.

Методике эксперимента

Прозрачные монокристаллы тетрабората лития диаметром до 20 мм и длиной до 50 мм выращены методом Чохральского из стехиометрического расплава в воздушной атмосфере. В качестве тигля использовали платиновые чашки. Исходное безводное сырье готовили методом твердофазного синтеза из H_2BO_3 и $LiCO_3$, марки ос.ч. Из выращенных монокристаллов вырезали образцы размером $12 \times 12 \times 2$ мм, ориентированные в главных кристаллографических направлениях. Ориентацию контролировали рентгенографически или по коноскопическим картинам с точностью до $2-3^\circ$. Однако необходимо отметить, что ориентирование монокристаллов $Li_2B_4O_7$ рентгеновским дифрактометром вызывает определенные затруднения, связанные со сложностью кристаллической структуры этого материала.

Тепловое расширение исследовали с помощью дифференциального кварцевого dilatометра чувствительностью $1 \cdot 10^{-8}$ м [7]. Образцы $Li_2B_4O_7$ длиной 12 мм измеряли при температуре от 78 до 900 К вдоль всех трех главных кристаллографических направлений и получили температурные зависимости расширения образца $\Delta l(T)$. Дифференцирование кривой $\Delta l(T)$ по температуре позволило определить коэффициент линейного теплового расширения. В целом КИТР определяли с точностью до $\Delta \alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Температурные зависимости модулей упругости, механической добротности, поглощения и скоростей ультразвуковых волн изучали на аппаратуре, работающей по принципу определения механических резонансных спектров [8]. Образцы тетрабо-

рата лития измеряли в интервале температур 80-350 К. Погрешности определения модулей упругости не превышают $\pm 2\%$, поглощения ультразвуковых волн и механической добротности - $\pm 5\%$.

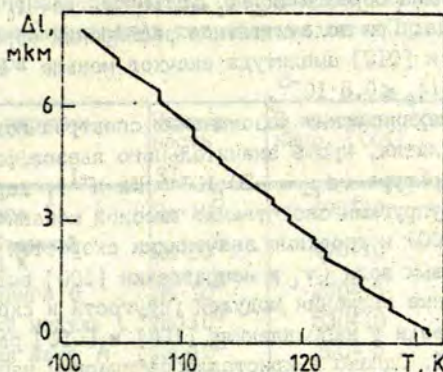
Микротвердость и хрупкое разрушение изучали по отпечаткам индентора на полированной поверхности кристалла в плоскостях как параллельно, так и перпендикулярно направлению [001]. Измерения проведены микротвердомером ПМТ-3, разброс результатов обычно не превышает $\pm 15\%$.

Интенсивность второй оптической гармоники определяли методом двухканального стробоскопического счета фотонов [9]. В качестве источника излучения использовали неодимовый лазер с активной синхронизацией мод в режиме модуляции добротности резонатора.

Результаты измерений

Экспериментальное изучение теплового расширения основывается на определении температурной зависимости изменения размеров образца $\Delta l(T)$. Монокристаллы тетрабората лития во всем исследованном интервале температур имеют одинаковое расширение и в кристаллографическом направлении [100], и в направлении [010] (с точностью $\pm 3\%$). Экспериментальные кривые $\Delta l(T)$ являются возрастающими, т.е. образцы $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в направлениях [100] и [010] имеют положительное расширение, а в направлении [001] с возрастанием температуры, начиная от 78 К, отрицательное, т.е. размеры образца уменьшаются, при 375 К уменьшение прекращается и выше этой температуры кристалл начинает расширяться.

Первичные зависимости теплового расширения $\Delta l(T)$ содержат важную особенность теплового расширения кристаллов тетрабората лития. В области низких температур наблюдается скачкообразное изменение размеров образца монокристаллического $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рис.1) - в процессе изменения температуры пологие участки плавного расширения чередуются с множеством спонтанных скачков, однако их амплитуда и местоположение на



Р и с. 1. Участок температурной зависимости изменения размеров образца $\Delta l(T)$ тетрабората лития в направлении $[001]$ при втором цикле измерений.

температурной шкале меняются от измерения к измерению. Скачкообразное расширение в основном наблюдали в температурном интервале 83–228 К, но отдельные небольшие скачки были замечены и за пределами этого интервала – до 280 К. В указанном температурном интервале скачкообразное расширение тетрабората лития наблюдали и при нагреве, и при охлаждении образца. Количество и амплитуда скачков зависят от предистории образца, в частности, от порядкового номера цикла измерений: при первом нагреве состаренного во времени (~ 30 суток) и охлажденного образца скачкообразный характер расширения выражен слабо; при последующих нагревах количество и амплитуда скачков возрастают и тем самым понижается крутизна пологих участков $\Delta l(T)$ между скачками (см. рис. 1). Эффект скачкообразных изменений $\Delta l(T)$ сильнее выражен при отрицательном расширении образца, т.е. при нагреве $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в направлении $[001]$, когда средняя амплитуда скачков $\Delta l_{\text{ск}}$ меняется от $-0,05$ до $-0,2$ мкм, одна-

ко в отдельных случаях скачки достигали значений $-0,6$ мкм или: относительно длины образца $\Delta l_{\text{ск}}/l_0 \leq 5 \cdot 10^{-5}$, где $l_0 = 12$ мм — полная длина образца. При положительном расширении образца в направлениях [100] и [010] амплитуда скачков меньше — меняется до $0,1$ мкм и $\Delta l_{\text{ск}}/l_0 \leq 0,8 \cdot 10^{-5}$.

Определение механических резонансных спектров показало, что тетраборат лития, кроме значительного пьезоэффекта при комнатной температуре ($d_{24} = -20 \cdot 10^{-12}$ Кл·м⁻¹), характеризуется отличными упругими свойствами: высокой механической добротностью ($Q_M > 100$) и высокими значениями скоростей продольных ультразвуковых волн (v_L в направлении [100] выше 7750 м·с⁻¹). Численные значения модулей упругости и скоростей ультразвуковых волн в направлениях [100] и [010] равны с точностью до $\pm 2\%$. Однако в кристаллографическом направлении [001] значения параметров упругих свойств отличаются на 30–35% от соответствующих значений в перпендикулярных направлениях (как правило, в сторону уменьшения, см. табл.).

Кривые на температурной зависимости скоростей продольных ультразвуковых волн $v_L(T)$ (см. рис. 2) указывают на аномалии в области температур 92, 152, 182 и 227 К, которые коррелируют с температурами максимумов термостимулированной люминесценции [6]. По всей вероятности, указанные аномалии связаны с перестройкой кристаллической структуры, но окончательный ответ могут дать только тщательный рентгеноструктурный анализ и измерения механических потерь в данном интервале температур. Нами определен важный с точки зрения практического применения параметр — механическая добротность Q_M . Последняя определялась по частотной зависимости амплитуды основных механических резонансов образца тетрабората лития. Минимумы на температурной зависимости $Q_M(T)$ коррелируют с максимумами термостимулированной люминесценции [6].

Методом индентирования, который является неразрушающим методом контроля механических свойств образцов, изучена микротвердость тетрабората лития и процессы его хрупкого разрушения. Получено, что монокристаллы $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ характеризуются достаточно высокой микротвердостью, которая имеет некоторую

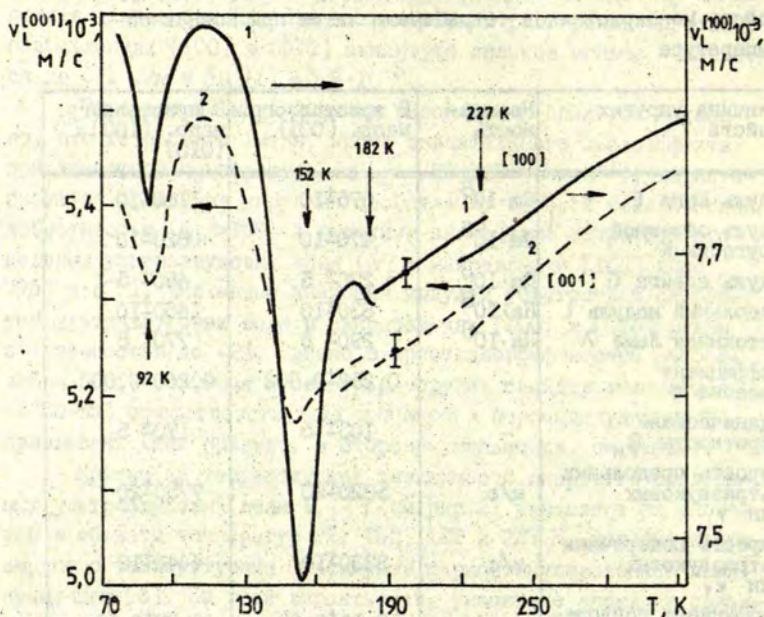
Т а б л и ц а

Важнейшие параметры, описывающие анизотропию упругих свойств монокристаллов тетрабората лития при комнатной температуре

Величина упругих свойств	Размерность	В кристаллогр. напр. [001]	В кристаллогр. напр. [100] и [010]
Модуль Юнга E	$\text{Па} \cdot 10^8$	675 ± 10	1180 ± 10
Модуль объемной упругости K	$\text{Па} \cdot 10^8$	470 ± 10	820 ± 10
Модуль сдвига G	$\text{Па} \cdot 10^8$	270 ± 5	490 ± 5
Продольный модуль L	$\text{Па} \cdot 10^8$	830 ± 10	1460 ± 10
Постоянная Ламе λ	$\text{Па} \cdot 10^8$	290 ± 5	770 ± 5
Коэффициент Пуассона σ	-	$0,252 \pm 0,002$	$0,260 \pm 0,002$
Механическая добротность Q_m	-	105 ± 5	170 ± 5
Скорость продольных ультразвуковых волн v_L	м/с	5320 ± 20	7750 ± 20
Скорость поперечных ультразвуковых волн v_T	м/с	3330 ± 10	4440 ± 10
Коэффициент поглощения продольных ультразвуковых волн α_L	дБ/см	$0,50 \pm 0,03$ при 1 МГц	$0,22 \pm 0,01$ при 1 МГц

анизотропию при индентировании образца в различных кристаллографических плоскостях. При индентировании призмой Виккерса в плоскости, перпендикулярной [001], получена микротвердость при комнатной температуре $H = (92 \pm 12) \cdot 10^8$ Па; при индентировании в плоскости, параллельной [001], - микротвердость $H = (82 \pm 11) \cdot 10^8$ Па.

В окрестности отпечатка индентора на поверхности образца наблюдали зону хрупкого разрушения кристалла, которая по-



Р и с. 2. Температурная зависимость скоростей продольных ультразвуковых волн v_L в кристаллографических направлениях $[100]$, $[010]$ (1) и $[001]$ (2) при нагреве $0,6 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$.

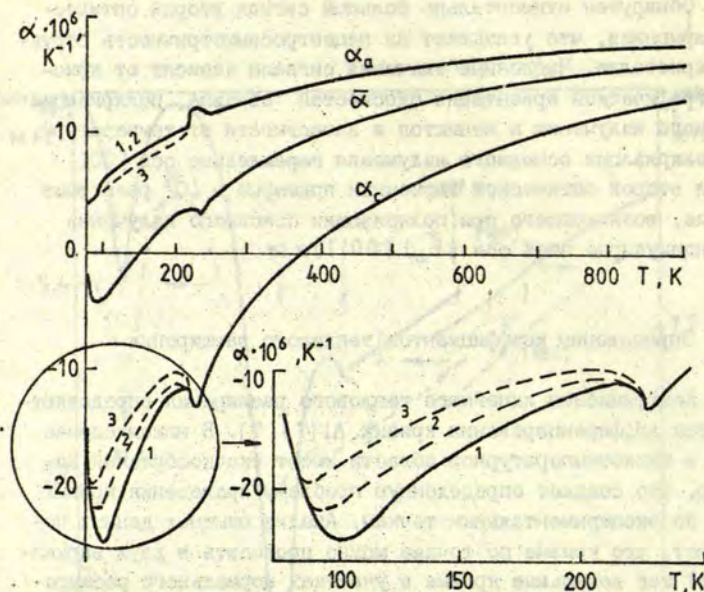
казывают процессы зарождения микротрещин и стремительное их развитие. Зона хрупкого разрушения монокристаллов тетрабората лития на разных кристаллографических плоскостях имеет свои особенности: на поверхности кристалла перпендикулярно направлению $[001]$ стремительно развиваются трещины и сколы вдоль поверхности, а параллельно $[001]$ наблюдается преобладание объемных трещин, проходящих в глубину образца.

Обнаружен относительно большой сигнал второй оптической гармоники, что указывает на нецентросимметричность структуры кристалла. Численные значения сигнала зависят от кристаллографической ориентации плоскостей образца, поляризации основного излучения и меняются в зависимости от температуры. При поляризации основного излучения параллельно оси $[001]$ сигнал второй оптической гармоники примерно в 10^4 раза выше сигнала, возникающего при поляризации основного излучения перпендикулярно этой оси ($\vec{E}_\omega \perp [001]$).

Определение коэффициентов теплового расширения

Коэффициенты линейного теплового расширения определяются путем дифференцирования кривых $\Delta l(T)$ [7]. В нашем случае $\Delta l(T)$ в низкотемпературной области имеют скачкообразный характер, что создает определенную проблему проведения кривых $\Delta l(T)$ по экспериментальным точкам. Анализ опытных данных показывает, что кривые по точкам можно проводить в двух вариантах: а) как локальные кривые в участках нормального расширения строго по точкам между скачками, т.е. с разрывами всей кривой на температурных точках скачков; б) как усредненную кривую по всем точкам независимо от наличия скачков. Первый вариант в некотором приближении, о котором будет изложено ниже, характеризует нормальное расширение кристаллической решетки. Второй вариант описывает расширение монокристалла в целом, однако случайность местоположения и амплитуды скачков увеличивает разброс отдельных опытных усредненных кривых $\Delta l(T)$.

На основе проведенных кривых определены КЛТР для всех трех главных кристаллографических направлений и установлены температурные зависимости $\alpha(T)$. Численные значения температурных зависимостей КЛТР, так же как и соответствующие $\Delta l(T)$, в кристаллографических направлениях $[100]$ и $[010]$ совпадают (с точностью $\pm 3\%$) и описываются кривой $\alpha_a(T)$ (рис.3). Температурные зависимости КЛТР в направлении $[001]$, описываемые кривой $\alpha_c(T)$, отличаются от $\alpha_a(T)$ как по характеру, так и по



Р и с. 3. Температурная зависимость коэффициентов теплового расширения для монокристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

α_a - КЛТР в направлениях [100] и [010]; α_c - КЛТР в направлении [001]; $\bar{\alpha}$ - КЛТР усредненного линейного параметра; 1 - КЛТР, определенный по усредненной кривой $\Delta l(T)$; 2 - КЛТР, определенный по локальным участкам на кривой $\Delta l(T)$ при первом цикле измерений; 3 - КЛТР, определенный по локальным участкам на кривой $\Delta l(T)$ при n -ом ($n \approx 6$) цикле измерений.

численными значениями, что свидетельствует о сильно выраженной анизотропии теплового расширения в монокристаллах тетрабората лития.

Рассмотрим полученные результаты КЛТР и некоторые факторы, влияющие на численные значения α . В температурном интервале существования скачков $\Delta l_{\text{ск}}$ (83–228 К) α_a и α_c определены дифференцированием локальных или усредненных кривых

$\Delta l(T)$. КИТР, определенный по усредненным кривым $\Delta l(T)$ (рис.3, кривые 1), характеризует расширение образцов монокристаллов тетрабората лития в целом, т.е. макроскопически. Абсолютные значения α (как α_a , так и α_c), вычисленные по локальным кривым $\Delta l(T)$, меньше соответствующих значений α , определенных по усредненной кривой $\Delta l(T)$ (см.рис.3). Согласно вышеизложенному кривые $\alpha_a(T)$ и $\alpha_c(T)$, так же как $\Delta l(T)$, зависят от пред- истории образца, в частности, от порядкового номера цикла измерений: с возрастанием номера цикла увеличиваются амплитуды скачков Δl , уменьшается крутизна пологих участков $\Delta l(T)$, что обуславливает возрастание количественных отличий кривых $\alpha(T)$, определенных по локальным или усредненным кривым $\Delta l(T)$ (см.рис.3).

Предварительная термообработка, например, прогрев образца до 1000 К увеличивает количество и амплитуду скачков $\Delta l(T)$, однако длительная (~ 2 ч) выдержка монокристалла при 78 К или возрастание скорости нагрева образца (от 1 до 5 К/мин) приводит к уменьшению амплитуды скачков теплового расширения и, следовательно, к уменьшению разброса точек на усредненных кривых $\Delta l(T)$ и $\alpha(T)$. Таким образом, в низкотемпературной области монокристаллы тетрабората лития характеризуются некоторой нестабильностью свойств, что приводит к изменениям не только скачкообразного теплового расширения, но и плавного хода усредненных кривых $\alpha_a(T)$ и $\alpha_c(T)$, такие кристаллы можно рассматривать как термодинамически не уравновешенные.

В области низких температур, начиная от 78 К, в направлении [001] $\alpha_c(T)$ образует широкий минимум с экстремумом при 100 К, а в направлениях [100] и [010] имеем участок $\alpha_a(T)$ с более резким возрастанием КИТР. Это позволяет предположить, что в области 100 К осуществляется размытый фазовый переход и, как показано на рис.3, в области фазового перехода начинается скачкообразное тепловое расширение.

Экстремумы на кривых $\alpha_a(T)$ и $\alpha_c(T)$ указывают, что в области 228 К осуществляется слабо выраженный размытый фазовый переход, близкий к фазовым переходам II рода. В облас-

ти этого перехода прекращается скачкообразное тепловое расширение тетрабората лития. В области температур выше фазового перехода при 228 К кривые $\alpha_a(T)$ и $\alpha_c(T)$ плавно выходят на основную кривую теплового расширения. При комнатной температуре нами получены значения $\alpha_a = (12,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = -5,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; значение α_a полностью совпадает с приведенными в литературе [2,4], а α_c ниже, что может быть связано с более точной ориентацией образца.

По результатам определения КЛТР рассчитан коэффициент объемного теплового расширения $\alpha^V = 2\alpha_a + \alpha_c$. На рис.3 представлена температурная зависимость усредненного линейного параметра $\bar{\alpha} = \alpha^V / 3$. На температурной зависимости $\bar{\alpha}$ соответственно отображаются области фазовых переходов при 100 и 228 К. Численные значения $\bar{\alpha}$ в области низких температур отрицательны, и по мере возрастания температуры при 149 К становятся положительными. Коэффициент объемного теплового расширения при комнатной температуре равен $\alpha^V = (20,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Обсуждение результатов

Наиболее интересным, на наш взгляд, является скачкообразный характер теплового расширения монокристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Результаты показывают, что монокристаллам тетрабората лития свойственен скачкообразный механизм расширения. На это указывают также и результаты изучения термостимулированной люминесценции (ТСЛ) [6]. В температурной области 150–300 К наблюдались пики ТСЛ, интенсивность которой зависит от термообработки и предыстории образца. Было замечено, что в интенсивность ТСЛ в этих пиках свой вклад вносят вспышки свечения, появляющиеся как при охлаждении, так и при нагревании кристалла. Вспышки свечения (термосцинтилляции) в невозбужденных кристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ всегда возникают в интервале 78–250 К. Количество этих термосцинтилляций и их интенсивность максимальны в температурном интервале 120–200 К. Таким образом, вспышки ТСЛ и скачки теплового расширения наблюдаются в одном и том же температурном интервале и, очевидно, обусловлены едиными явлениями в кристалле.

Скачкообразный характер теплового расширения свидетельствует об изменениях размеров небольших локальных областей монокристалла, например, переключения или движения отдельных блоков кристалла. В таком случае скачкообразное расширение имеет эластичный характер. Следует учесть, что тетраборат лития является хорошим пьезоэлектриком, причем пьезоэлектрический коэффициент резко возрастает с понижением температуры [10]. Поэтому изменения температуры здесь приводят к возникновению сильных электрических полей, которые в результате обратного пьезоэффекта, в свою очередь, приводят к деформации образца. В случае локального разряда резко уменьшается интенсивность электрического поля, и это приводит к скачкообразному изменению размера образца.

Обращаясь к выявленным фазовым переходам, отметим, что особым температурным точкам на кривых $\alpha_a(T)$ и $\alpha_c(T)$ (100 и 228 К) соответствуют экстремумы на кривых температурных зависимостей скоростей ультразвуковых волн и изменения сигнала второй оптической гармоники в направлении [001].

Рассмотрим полученные результаты с точки зрения выявления анизотропии физических свойств в главных кристаллографических направлениях монокристаллов тетрабората лития. Тепловое расширение в направлениях [100] и [010] практически совпадает, но сильно отличается от расширения в направлении [001]. Скорости ультразвуковых волн в направлениях [100] и [010] также мало отличаются, но имеют ощутимые отличия от скоростей ультразвуковых волн в направлении [001]. Генерация второй оптической гармоники коррелирует с тепловым расширением и скоростями распространения ультразвуковых волн, однако анизотропия между направлениями [100] и [001] выражена гораздо сильнее - в 10^4 раза. Обнаружена небольшая анизотропия микротвердости в плоскостях параллельно и перпендикулярно направлению [001], однако крупное разрушение на поверхностях образца в плоскостях параллельно и перпендикулярно направлению [001] имеет четко выраженный различный характер.

В ы в о д ы

1. Результаты проведенных исследований указывают на сложный характер зависимостей физических параметров монокристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ от температуры и наличие особых температурных точек на этих зависимостях, что свидетельствует об определенных структурных перестройках.

2. В области температур 83-228 К обнаружен скачкообразный характер теплового расширения монокристаллов тетрабората лития, что коррелирует с возникновением термосцинтилляций в этом материале.

3. Установлена четко выраженная анизотропия физических свойств в двух главных кристаллографических направлениях. Анизотропию механических свойств (см. табл.) необходимо учитывать при механической обработке монокристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

4. Различие знаков КЛТР для ориентаций $[001]$ и $[100]$ и изменение знака коэффициента объемного теплового расширения в области низких температур указывает на наличие особых направлений в кристалле со специфичным расширением, например, с КЛТР, равным нулю.

5. Обнаружение достаточно высокого сигнала второй оптической гармоники свидетельствует о перспективности монокристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ для применения в нелинейной оптике.

6. Полученные данные помогут выявить направления в кристалле с минимальным температурным коэффициентом задержки, что особенно важно для создания акустоэлектронных устройств.

В заключение авторы приносят благодарность И.В.Бранте за помощь в определении точных кристаллографических ориентаций монокристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ebata Y., Suzuki H., Matsumura S., Fukuta K. SAW Propagation Characteristics on $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // Jap.J.Appl.Phys. - 1983. - Vol.22. - Suppl. 22-3. - P.160-162.
2. Sestry B.S.R., Hummel F.A. Studies in Lithium Oxide Systems // J.Amer.Ceram.Soc. - 1958. - Vol.41, N 1. - P.7-17; 1959. - Vol.42. - N 5. - P.8-10.
3. Krogh-Moe J. The Crystal Structure of Lithium Dibo-
rate $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ // Acta cryst. - 1962. - Vol-15. - P.190-193.
4. Fukuta K., Ushizawa J., Suzuki H., Ebata Y., Matsumura S. Growth and Properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Single Crystal for SAW Device Applications // Jap.J.Appl.Phys. - 1983. - Vol.22, Suppl. 22-2. - P.140-142.
5. Shiosaki T., Adachi M., Kobayashi H., Araki K., Kawabata A. Elastic, Piezoelectric, Acousto-Optic and Electro-Optic Properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // Jap.J.Appl.Phys. - 1985. - Vol.24, Suppl. 24-1. - P.25-27.
6. Антоняк О.Т., Бурак Я.В., Лысейко И.Т., Хапко З.А., Пидзырайло Н.С. Люминесценция кристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // Оптика и спектроскопия. - 1986. - Т.61, вып.3. - С.550-553.
7. Фрицберг В.Я., Борман К.Я. Исследование спонтанной деформации и поляризации при фазовых переходах в сегнето-
электрических твердых растворах со структурой перовскита // Учен.зап.Латв.ун-та. - 1974. - Т.189. - С.99-149.
8. Перро И.Т. Определение упругих параметров сегнето-
керамики по спектрам резонансных колебаний образцов // Поли-
кристаллические сегнетозлектрики: Учебн.пособие / Под ред.
В.Я.Фрицберга. - Рига, 1976. - С.52-80.
9. Либертс Г.В., Фрицберг В.Я. Выявление упорядочения
в параэлектрической фазе кислородно-октаэдрических сегнето-
электриков методом ГВГ // Физические свойства сегнетозлек-
трических материалов. - Рига. - 1981. - С.78-89.
10. Bhalla A.S., Cross L.E., Whatmore R.W. Pyroelectric
and Piezoelectric Properties of Lithium Tetraborate Single
Crystal // Jap.J.Appl.Phys. - 1985. - Vol.24, Suppl. 24-2. -
P.727-729.

Статья поступила 29 мая 1987 года.

АКТИВАЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРОКОМПОНЕНТ СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ БЫСТРЫХ НЕЙТРОНОВ С ЭНЕРГИЕЙ 14,5 МэВ

И.Л.Попова,* Ю.А.Юрка**

* НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки
** Институт физики АН Латвийской ССР

Рассматривается возможность применения быстрых нейтронов, полученных на нейтронном генераторе НГ-200, для определения содержания основных элементов в следующих сегнетокерамических материалах: $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, а также BaTiO_3 с кальцием, стронцием и свинцом. Представляются результаты двух временных режимов анализа и рекомендуются аналитические гамма-линии. Определены пороги обнаружения 9 элементов – макрокомпонент сегнетокерамических материалов.

В в е д е н и е

Исследование зависимости состава (нестехиометрия) – свойство представляет интерес при изучении сложных многокомпонентных систем, таких как сегнетокерамические материалы. В условиях, когда число компонент этих материалов возрастает, большое значение приобретает создание новых и усовершенствование имеющихся аналитических методов контроля состава, обеспечивающих как необходимую точность определения содержания конкретного элемента, так и производительность и быстроту анализа.

Нами исследованы возможности использования метода активационного анализа на нейтронном генераторе для определения содержания некоторых элементов в таких сегнетокерамических материалах как $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN), $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ и BaTiO_3 . Так, для решения технологических

задач получения качественного материала титаната бария необходимы контроль стехиометрии по барию и титану, а также точное определение введенных микродобавок кальция, стронция и свинца порядка 0,1 ат.%. Для свинецсодержащих соединений $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ остро встает проблема сохранения стехиометрии по свинцу, а также магнию, скандию и ниобию. Для системы $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, в которой содержание циркония и титана может быть варьировано в широком концентрационном интервале, необходимы методы наиболее точного определения содержания этих элементов.

Экспериментальная установка и общая методика

Облучение образцов проводилось на нейтронном генераторе НГ-200 нейтронами с энергией 14,5 МэВ, получаемыми при бомбардировке титан-третиевой мишени дейтронами. Использовались два временных режима анализа. При первом режиме анализа длительность облучения составляет 6 ч, время остывания более 10 ч, время измерения 20 мин; при втором режиме время облучения с помощью пневмотранспортера 5 мин, время остывания 1 мин, время измерения 5 мин. Гамма-спектры мы измеряли 800-канальным анализатором LP-4640 и Ge-детектором, объем которого 20 см³. Образцы в виде порошков и керамических пластинок имели массу до 0,5 г. В качестве эталонов использовали чистые металлы свинца, циркония и титана, а также BaO_2 , $CaCO_3$, $SrCO_3$, Nb_2O_5 , Sc_2O_3 , MgO , приготовленные в форме, совпадающей с формой образцов. Радионуклиды, их аналитические гамма-линии выбирали по справочным таблицам [1]. Экспериментально найденные пороги обнаружения элементов определены по критерию $3\sqrt{N_0}$, где N_0 - число импульсов фона над фотопиком аналитической гамма-линии.

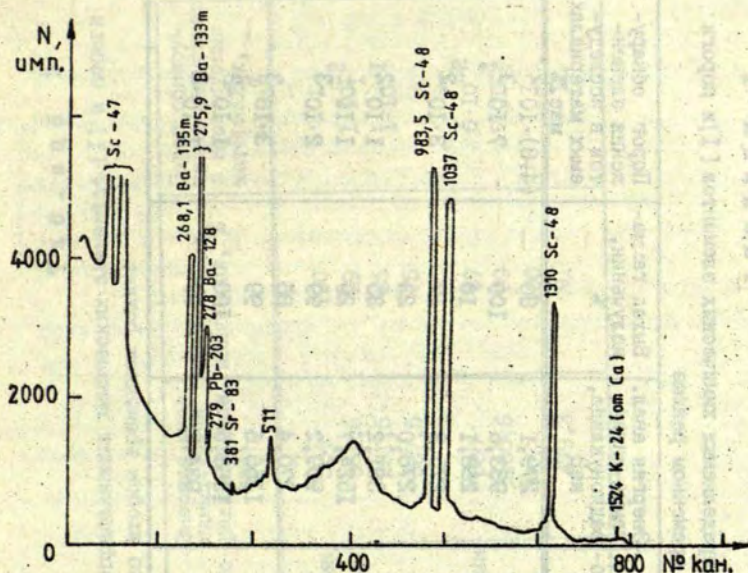
Результаты и их обсуждение

Типичные гамма-спектры BaTiO_3 и PSN-PMN определены в условиях первого временного режима анализа (см. рис. 1 и 2). Относительно всех исследуемых сегнетокерамических материалов обобщены ядерные характеристики радионуклидов основных элементов [1] и пороги их обнаружения соответственно в первом (см. табл. 1) и во втором (см. табл. 2) временных режимах анализа.

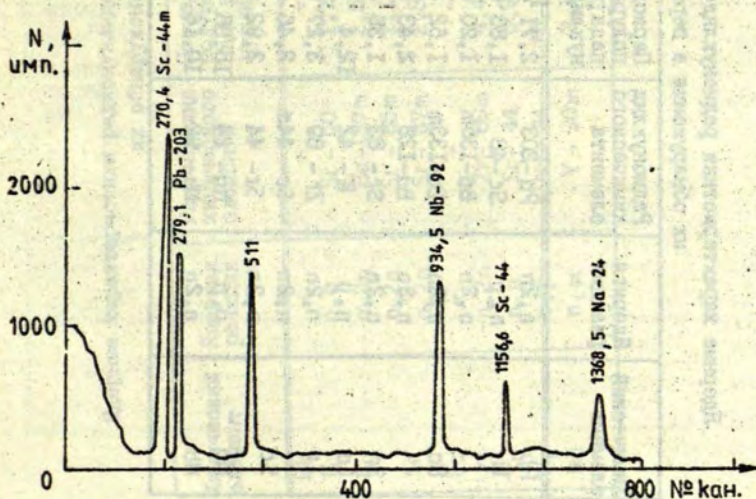
Первым и вторым временными режимами анализа мы пользовались при определении содержания соответствующих химических элементов в образцах титаната бария (см. табл. 3). Близость интенсивных гамма-линий радионуклидов бария к аналитической гамма-линии свинца, малое сечение активации кальция и т.д. не позволяют с требуемой точностью определить микроколичество кальция, стронция и свинца. Отклонения содержания бария на 0,1 ат.% от стехиометрии в титанате бария составляют 0,06 мас.%. Как видно, столь малые отклонения констатировать невозможно. Это относится также и к титану.

Установлен приоритет первого временного режима при определении элементов свинца, ниобия, скандия и магния в PSN-PMN (см. табл. 1 и 2). В табл. 4 приведены статистические оценки точности при 3 параллельных определениях указанных элементов. Как видно, коэффициент вариации составляет около 2% для свинца, около 1% для ниобия и примерно 0,5% для скандия и магния. Данными табл. 5, представленными в массовых процентах, подтверждается преимущество первого временного режима анализа, особенно при точном определении скандия и магния.

Также для системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ в интервале содержаний циркония и титана 40-60 ат.% наиболее подходящим оказался первый временной режим анализа. Точность определения циркония составляет $\pm 0,07$, титана $\pm 0,1$ мас.%. Во втором временном режиме анализа точность определения не удовлетворительна: для циркония $\pm 0,5$, титана > 1 мас.%.



Р и с. 1. Гамма-спектр BaTiO_3 .



Р и с. 2. Гамма-спектр PSN-PMN.

Т а б л и ц а I

Ядерные характеристики радионуклидов определяемых химических элементов [I] и пороги их обнаружения в первом временном режиме

Химический элемент	Ядерная реакция	Радионуклид химического элемента	Период полураспада радионуклида	Энергия анал. гамма-линии радионуклида, кэВ	Выход гамма-излучения, %	Порог обнаружения элементов в исследуемых материалах, мас. %
Pb	n, 2n	Pb-203	2,71 сут	279,1	80	$(4\div 8) \cdot 10^{-2}$
Ti	n, p	Sc-48	1,83 сут	983,5	100	$7 \cdot 10^{-3}$
Ba	n, 2n	Ba-135m	1,20 сут	268,1	16	$3 \cdot 10^{-2}$
	n, 2n	Ba-133m	1,62 сут	275,9	17	
	n, 3n	Ba-128	2,43 сут	278,0	23	
Sr	n, 2n	Sr- 83	1,35 сут	381,2	35	$1 \cdot 10^{-2}$
Ca	n, p	K- 42	12,4 ч	1524,7	20	$1 \cdot 10^{-1}$
Zr	n, 2n	Zr- 89	3,27 сут	909,2	99	$2 \cdot 10^{-3}$
Sc	n, 2n	Sc- 44m	2,46 сут	270,4	86	$3 \cdot 10^{-3}$
	n, 2n	Sc- 44	3,92 ч	1156,6	99	
Mg	n, p	Na- 24	15,05 ч	1368,5	100	$1 \cdot 10^{-3}$
Nb	n, 2n	Nb- 92	10,16 сут	934,5	99	$1 \cdot 10^{-2}$

Т а б л и ц а 2

Ядерные характеристики радионуклидов определяемых химических элементов [I] и пороги их обнаружения во втором временном режиме

Химический элемент	Ядерная реакция	Радионуклид химического элемента	Период полураспада радионуклида	Энергия анал. гамма-линии радионуклида, кэВ	Выход гамма-излучения, %	Порог обнаружения элементов в исследуемых материалах, мас. %
Pb	-	-	-	-	-	-
Ti	n, p	Sc - 50	1,72 мин	524	100	I
Ba	n, 2n	Ba-137m	2,56 мин	661,6	89	$1 \cdot 10^{-3}$
Sr	n, 2n	Sr - 85m	1,17 ч	231,5	85	$1 \cdot 10^{-1}$
	n, 2n	Sr - 87m	2,83 ч	387,5	75	
Ca	-	-	-	-	-	-
Zr	n, 2n	Zr- 89m	4,4 мин	588	87	$6 \cdot 10^{-2}$
Sc	n, p	Sc- 44	3,92 ч	1156,6	99	$7 \cdot 10^{-1}$
Mg	n, p	Na- 24	15,1 ч	1369	100	I
Nb	n, α	Y - 90m	3,18 ч	479,3	91	I

Т а б л и ц а 3
Результаты определения содержания химических элементов
в BaTiO₃

Ре- жим	Э л е м е н т ы, мас.%				
	Ba	Ti	Ca	Sr	Pb
I	58,9±2,3	20,5±0,4	1·10 ⁻¹	1·10 ⁻²	8·10 ⁻²
2	58,9±1,2	20,5±1,0	-	1·10 ⁻¹	-

Т а б л и ц а 4
Статистические оценки точности определения химических
элементов в PSN-PMN (первый временной режим анализа)

Параметры аналитических гамма-линий	Э л е м е н т ы			
	Pb	Nb	Sc	Mg
Ni на I г образца, имп.	15 000	40 000	350 000	170 000
Стандартное от- клонение, имп.	±250	±500	±2000	±700
Коэффициент вариации, %	1,7	1,2	0,6	0,4

Т а б л и ц а 5
Результаты определения элементов в PSN-PMN
(первый временной режим анализа)

Состав	Э л е м е н т ы, мас.%			
	Pb	Sc	Nb	Mg
PSN	63,9±2,4	6,94±0,14	14,3±0,6	2,49±0,05
PMN	63,7±2,4		19,0±0,6	

З а к л ю ч е н и е

1. Определены пороги обнаружения 9 химических элементов - компонент сегнетокерамических материалов.

2. Методика, разработанная для PSN и PMN, позволяет одновременно определить содержание 4 основных элементов - свинца, скандия, ниобия и магния при одинаковых условиях облучения материала и при использовании первого временного режима анализа.

3. Определение содержания бария рекомендуется проводить по второму временному режиму анализа, используя интенсивную гамма-линию с энергией 661,6 кэВ.

4. Для определения циркония и титана предлагается первый временной режим анализа, более подробное описание методики которого дано в работе [2].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Меднис И.В. Справочные таблицы для нейтронно-активационного анализа. - Рига, 1974. - 409 с.

2. Попова И.Л., Юрка Д.А. Активационный метод определения макрокомпонент Pb, La, Zr и Ti в материалах цирконата-титаната свинца-лантана (ЦТСЛ) на нейтронном генераторе // Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук. - 1986. - №5. - С.25-28.

Статья поступила 5 ноября 1986 года.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Б.Г.Пожарский, А.В. Пожарский
Московский институт электронной техники

Обобщены получившие наиболее широкое распространение на практике методы приготовления высококачественных порошков оксидных соединений, пригодных для получения совершенной керамики с контролируемым размером зерна, используемой в качестве оптических элементов, обеспечивающих совершенствование существующих и создание новых приборов и устройств, в которых ранее использовались только монокристаллы.

Описана также последовательность реакций при получении порошков твердых растворов в зависимости от условий проведения процесса и от исходных материалов.

Отмечены преимущества керамики при сопоставлении ее с монокристаллами, главное из которых заключается в возможности целенаправленной вариации физических свойств путем изменения состава твердых растворов.

В в е д е н и е

Разработка и внедрение в практику материалов, обеспечивающих совершенствование существующих приборов и устройств, и создание новых устройств, является важнейшей задачей. Одним из основных условий прогресса в области создания оптических, диэлектрических и пьезоэлектрических устройств является разработка новых методов технологии получения керамических материалов. Наряду с традиционной оксидной керамикой все чаще применяется и нитрид кремния, силон, карбид кремния и другие виды неоксидной керамики. Возможности использования оксидной керамики, однако, не исчерпаны, чем и объясняется широкий диапазон исследований, посвященных синтезу порошков простых и сложных оксидных соединений и получению из них керамики различными методами.

В настоящем обзоре рассмотрены методы синтеза порошков оксидных соединений, используемых или могущих быть использованными для получения сегнетоэлектриков — чрезвычайно важных и перспективных материалов [1].

Сегнетоэлектрики входят в состав современных устройств в поликристаллическом состоянии (керамика), в виде монокристаллов и пленок. В настоящее время в промышленности производится пьезоэлектрическая керамика, диэлектрическая керамика и сегнетополупроводниковая керамика. В стадии подготовки к промышленному производству находятся пьезоэлектрическая и электрооптическая керамика и керамика для запоминающих устройств.

Совершенная керамика с контролируемым размером зерна может рассматриваться как альтернативный материал для использования в качестве оптических элементов, где ранее использовались исключительно монокристаллы. Преимуществом по сравнению с монокристаллами керамика обладает в связи с возможностью целенаправленной вариации физических свойств путем изменения состава многочисленных твердых растворов.

Важнейшей задачей при получении оптической керамики и сегнетоэлектрической керамики специального назначения является синтез беспористой однофазной керамики с контролируемым размером зерна. Решение этой задачи включает в себя поиск методов получения порошков с гранулометрическим составом и газобитумом частиц, обеспечивающими возможность снижения пористости материала практически до нуля, и разработку метода спекания, позволяющего получить поликристаллический материал без посторонних фаз и пор, с ненарушенной стехиометрией.

Традиционные методы получения порошков включают в себя операции смешения исходных оксидов, прокаливания при температурах, необходимых для протекания реакций твердофазного синтеза, и помола полученного спека до достижения нужной степени дисперсии. Последовательность реакций при образовании твердых растворов существенно зависит от условий процесса и от исходных материалов.

Хиремат и др. [2], изучая реакции оксида титана с несколькими разновидностями оксидов свинца и циркония, установили следующую последовательность протекания реакций образования твердого раствора цирконата-титаната свинца (ЦТС):

1) $PbO + TiO_2 = PbTiO_3$; 2) $PbO + ZrO_2 = PbZrO_3$; 3) $PbTiO_3 + ZrO_2 + PbO =$ промежуточный твердый раствор ЦТС, богатый оксидами свинца и титана; 4) промежуточный продукт вступает в реакцию с цирконатом свинца, полученным на второй стадии; 5) происходит гомогенизация твердого раствора.

Вторая стадия особенно чувствительна к свойствам исходных порошков и при различных температурах может протекать по-разному. Если она идет при низкой температуре, то поглощает почти все количество оксида циркония, в результате исключается третья стадия. При определенных свойствах порошка оксида циркония вторая стадия может быть смещена в область высоких температур, где она не составляет конкуренции третьей стадии. Процесс в этом случае идет без второй стадии.

Для приготовления порошков, из которых может получиться оптически прозрачная керамика или специальная керамика, чувствительная к отклонениям от стехиометрии состава и к включениям посторонних фаз, применяются различные методы, которые согласно классификации Э.Ж.Фрейденфельда[3] делятся на четыре группы: реакции в твердых фазах, реакции в расплавах, реакции осаждения из растворов и реакции осаждения из газовой фазы. Методы осаждения из растворов, согласно этой классификации включают в себя 1) **совместное осаждение**; 2) гидротермальный синтез; 3) органический гидролиз; 4) золь-гель технологию; 5) криохимический метод; 6) **расширительную сушку**. Будучи дополнена гидроксополимерным методом и другими, менее распространенными методами, эта классификация может быть принята за основу.

Достоинства методов с использованием растворов заключаются в возможности получения почти любого состава при высокой точности контроля однородности и равномерного распределения небольших добавок. К этой группе относятся методы, включающие удаление растворителя путем испарения, осаждения твердого вещества с последующим фильтрованием и без фильтрования, если осадок "схватывает" весь объем раствора, экстрагирование растворителя с последующим фильтрованием, а в некоторых случаях выкиганием растворителя. Обычно, для поддержания однородности раствора, его распыляют на мелкие капли и быстро высушивают.

Сушку распылением используют для получения порошков бета-оксида алюминия, ферритов и т.д. Применяют также высушивание в ожиженном слое, разложение распыленного раствора в горячей печи, эмульсионное высушивание, сушку вымораживанием и др. Методами осаждения с фильтрованием получают, как правило, агрегированные порошки.

К числу методов, основанных на использовании паровой фазы, относятся методы, связанные с испарением и конденсацией, разложением в паровой фазе, реакциями в паровой фазе, реакциями между паром и твердым веществом. Размер частиц получаемого порошка находится в пределах 2-200 нм и поддается регулированию технологическими средствами.

Соосаждение солей применяют для производства мягких и жестких ферритов. Однородные порошки могут быть получены в результате реакций с использованием расплавленных солей, при этом температура образования, например, марганцевого феррита снижается до 400 °C, однако образующийся порошок спекается плохо. Однородность порошков, приготовленных термическим разложением твердых растворов совместно с осажденными солями, недостаточна и при этом методе трудно регулировать концентрацию малых добавок. Более однородны и лучше спекаются порошки, образующиеся при разложении комплексных или металлоорганических соединений.

Расширение областей применения синтетического керамического сырья определяется тем, насколько возможно соблюдение постоянства химического состава, формы и размера частиц, насколько велика активность к спеканию и насколько экономичен процесс производства. Например, ферриты синтезируют, в основном, путем соосаждения нерастворимых соединений смешанных оксалатов, гидроксидов или карбонатов. Соосаждение гидроксидов мало пригодно, так как сопровождается получением труднофильтруемых осадков. Наиболее распространен способ соосаждения оксалатов. Высококачественные порошки для прозрачной керамики получают пиролизом алкоголятов.

Рассмотрим примеры получения порошков оксидных соединений с помощью некоторых методов, достаточно широко распространенных в практике.

Получение порошков оксидов разложением солей

Порошки оксидов, полученные прокаливанием при 500–1000 °C хлоридов, нитратов и сульфатов, имеют относительно невысокую дисперсность. Наиболее тонкие порошки получаются из ацетатов, оксалатов, гидроксидов и основных карбонатов. При низких температурах прокаливания в порошках присутствуют включения исходной фазы. При разложении органических солей алюминия было найдено, что наименьшим размером (0,09 мкм) обладают частицы порошка, полученного из соли бензойной кислоты, а наименьшую удельную поверхность – порошки, полученные из соли муравьиной кислоты.

Метод разложения алкоголятов

М.И.Яновская и др. [4] показали перспективность получения оксидных материалов с помощью алкогольатной технологии. Возможность глубокой очистки алкогольатов, а также то обстоятельство, что при разложении алкогольатов металлов, кроме оксидов металлов, образуются только хорошо летучие продукты, определяют чистоту получающихся оксидных материалов. Гидролиз растворов, содержащих алкогольаты нескольких металлов, приводит к образованию смешанных гидроксидов, что обеспечивает высокую однородность образующихся смешанных оксидных материалов. Субмикронные размеры частиц порошка определяют их уникальную спексаемость. Например, синтез титаната бария проводится следующим образом. Алкоголят бария $\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$, приготовленный взаимодействием между металлическим барием и спиртом при 82 °C, и алкогольат титана $\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$ смешивались, подвергались совместной гидратации и продукт высушивался при 50 °C в вакууме или атмосфере гелия в течение 12 ч. Получается стехиометрический титанат бария с размером частиц 50–150 нм и агломератов менее 1 мкм. Чистота продукта более 99,90%. Деагломерацию порошка проводят путем промывки абсолютным спиртом или ацетоном. Спеченный при 1200 °C материал имеет средний размер зерна 40–50 мкм.

Исследование влияния добавок оксидов скандия, лантана, неодима (в количествах до 0,34 мол.%) показало, что введение оксида неодима позволяет получать материал с теоретической плотностью и размеры зерна 1-1,5 мкм.

Из порошков оксида алюминия, приготовленных пиролизом алкоголята алюминия при 500 °С, получают прозрачную керамику оксида алюминия. При пиролизе смеси алкоголятов алюминия и магния получают порошки смешанных оксидов алюминия и магния, из которых готовят поликристаллическую керамику шпинели $MgAl_2O_4$ с прозрачностью 78%.

Метод сушки в горячем керосине

Метод сушки в горячем керосине можно проиллюстрировать на примере получения оксида циркония, содержащего стабилизирующие примеси. В воде растворяют сульфаты или ацетаты циркония, магния, кальция, алюминия. К водному раствору добавляют поверхностно-активные вещества и по каплям приливают в ванну с керосином, нагретым до ~170 °С. Полученный осадок фильтруют и высушенный порошок обжигают при 800-1200 °С. Диски, отпрессованные при давлении 196 МПа, спекают на воздухе при 1600-1800 °С. Метод применим в лабораторных и производственных условиях, однако нельзя полностью исключить возможность загрязнения примесью углерода и поэтому для получения порошков для оптической керамики метод этот, по-видимому, мало пригоден.

Распылительная сушка

Порошки оксидов можно получить с помощью распылительной сушки водных и спиртных суспензий и растворов. А.А.Поляков [5] показал, что особенно эффективен в технологических процессах получения оксидных материалов метод распылительной сушки суспензий. Он заключается в приготовлении водной су-

пензии дисперсных оксидов в атритторе, где достигается высокая гомогенность смеси. Суспензия подвергается распылению в специальных сушильных камерах. В состав суспензий вводится комплекс поверхностно-активных веществ и органических добавок различного функционального назначения - понизителей вязкости, стабилизаторов, пеногасителей, связок, пластификаторов и смазок. Концентрация шликера в зависимости от плотности твердого вещества составляет 50-85%. В процессе сушки распылением температура твердого вещества в каплях остается на низком уровне, температура нагретого воздуха может превышать 540 °C. Шликер разгоняют до скорости 90-180 м/с с помощью центробежных дисков и форсунок высокого давления. Форсуночные распылители дают более крупные агломераты с узким распределением размеров. Сушка распылением обеспечивает получение порошка с хорошей текучестью и прессуемостью.

С помощью распылительной сушки водных растворов при температуре выше 100 °C были получены тонкие порошки оксида циркония [6]. Использовались водные растворы солей циркония как в чистом виде, так и содержащие соли магния, кальция или металла с валентностью ≥ 3 . Высушенные порошки после прокаливания на воздухе при температуре 400-1000 °C легко формуются и спекаются.

Модифицированный метод распылительной сушки с использованием высокотемпературной плазмы и с закаливанием полученного порошка в воде разработан японскими авторами [7]. Процесс ведут в резервуаре, нижняя часть которого заполнена водой, а в центре верхней части смонтирована плазменная горелка, оборудованная спиральным ВЧ-нагревателем. Плазмообразующий газ (воздух, кислород, азот, аргон) вдувают в трубчатый кольцевой канал, проходящий внутри горелки. На витки ВЧ-генератора подают напряжение, получая пламя высокотемпературной плазмы, которое выходит из центрального отверстия горелки и простирается в направлении сверху вниз. По боковому каналу, расположенному под углом к вертикальной оси горелки, в пламя вдувают водный раствор соли или смеси солей. В плазменном пламени вода испаряется, соли разлагаются с образованием ок-

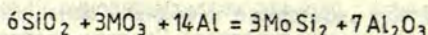
сидов, которые плавятся, образуя мелкодисперсные капельки. Капельки падают в воду и закаливаются. Порошок оксида собирается под водой на дне резервуара.

Криохимический метод

Криохимическая технология высокодисперсных оксидных порошков разрабатывается Ю.Д.Третьяковым и его сотрудниками [8]. Составные части процесса: растворение (обычно в воде), быстрое замораживание, например, путем распыления раствора и охлаждения капель при температуре жидкого азота, сублимационная сушка. Последующие стадии - прокаливание, измельчение, формование и спекание - ведут как обычно, но температура термообработок снижается: синтез происходит на $200-400^{\circ}$ ниже температуры образования соединения из оксидов, разложение смешанных солей идет на 100° ниже, чем при использовании метода совместного осаждения солей. Пористость спеченного материала снижается с 10-15% до 0,5-1%, а размер кристаллов с 10-15 мкм до 0,5-1,0 мкм при одновременном уменьшении температуры спекания на $200-300^{\circ}$.

Получение порошков методом СВС

Разработан метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) керамики, по которому порошковую смесь после формования под высоким давлением воспламеняют с одного конца. Высокая температура от тепла химической реакции взаимодействия (напр., углерода и кремния) приводит к мгновенному получению керамики (карбида кремния). Реакция самовозгорания развивает температуру $1500-4000^{\circ}\text{C}$. имеет скорость распространения $0,1-15\text{ см/с}$ и скорость подъема температуры 10^3-10^6 град/с . С помощью СВС можно синтезировать карбиды, бориды, нитриды и другие соединения с высокой температурой плавления. Вещества, содержащие оксид алюминия, можно получить обеспечением алкотермической реакции:



В работе [9] показано применение СВС в вакууме для получения порошков некоторых карбидов. Для того, чтобы материал получился в виде порошка, необходимо, чтобы адиабатическая температура реакции T_A была ниже температуры плавления T_m обоих реагентов и продукта реакции $T_A < T_m$. Если адиабатическая температура реакции выше температуры плавления обоих реагентов и продукта реакции, то получается твердый сплавленный, но сильно деформированный материал (AlNi , TiNi , TiSi , ZrSi). Наконец, если адиабатическая температура реакции $T_A > T_m$ для одного из реагентов, то при этом получают прочный керамический материал с мелкими порами (TiC , ZnC , ZnB_2 , TiB , SiC). Размеры образца после СВС увеличиваются примерно на 10%, а после нескольких циклов нагревания он рассыпается в порошок вследствие больших остаточных напряжений.

Гидротермальный метод

Тонкодисперсные (1-28 мкм) порошки ZrO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ были получены с помощью гидротермальной обработки исходных металлических порошков циркония, гафния, алюминия. Металлические порошки и дистиллированную воду со стабилизатором запаивали в платиновую капсулу, которую в течение трех часов нагревали до 1000 °С при давлении воды до 100 МПа в водном автоклаве. В результате реакций металлических порошков с водой образуются оксиды [10].

При исследовании кинетики окисления сплавов с различным соотношением циркония и алюминия в области температур до 700 °С при давлении до 100 МПа были получены однородные смеси порошков, состоящие из альфа-оксида алюминия и оксида циркония в моноклинной и тетрагональной формах с соответствующим размером кристаллов 27-35, 13-24 и 9-12 нм. Установлено, что частицы оксидов меньше в случае использования сплавов по сравнению с частицами, полученными при гидротермальном окислении отдельных металлов.

При обработке в течение 1-20 ч порошкообразных гидроксидов алюминия, иттрия, титана и т.д. с частицами размером

до 100 мкм водяным паром под давлением выше 5 атм и при сравнительно низких температурах (до 300 °C) образуются частицы диаметром от 0,005 до 0,5 мкм.

Получение порошков при разложении гидроксидов

С.С.Коровин и др. [11] разработали метод синтеза гидроксидов элементов 3-5 групп для получения оксидных сегнетоэлектриков. Низкотемпературный гетерофазный метод, основанный на реакциях типа "твердая фаза - раствор" позволяет получать гидроксиды в виде компактных, хорошо фильтрующихся осадков. В процессе их получения содержание примесей уменьшается на порядок. Сущность метода заключается в обработке твердых ацидосоединений растворами аммиака с концентрацией не менее 1-3 мол/л. Полученные гидроксиды легко отмываются от аммиака и используются для дальнейшего синтеза. При термической обработке смешанных гидроксидов формирование кристаллической структуры завершается в течение 2-4 ч при температурах на 200-400 ° ниже, чем при спекании оксидов.

Т.Ф.Лимарь и др. [12] разработали способ получения порошков для получения оксидной керамики, включающий совместное осаждение компонентов путем обработки смеси растворов аммиачным раствором карбоната аммония при pH среды 8,5-10,0 с последующим отделением осадка и его термической обработкой. Оптимальное соотношение аммиака к карбонату аммония равно 3,2-3,6.

Золь-гель метод

Золь-гель процесс - перспективный метод получения низкотемпературной керамики, стекол и композитов с широким диапазоном составов и свойств. Золь-гель процесс первоначально был применен для получения высокоплотного оксидного ядерного топлива. Он дает возможность регулировать размер частиц порошка, обеспечивает отсутствие пыления. Предварительным условием реализации золь-гель процесса является приготовление устойчивого концентрированного водного золя. Золь жела-

тинизируют и переводят в оксид при сравнительно низкой (ниже 500°C) температуре. Широкому распространению золь-гель процесса препятствует его высокая стоимость. Среди продуктов, получаемых золь-гель процессом, оксидные покрытия и пленки имеют большее промышленное значение, чем волокна, порошки и массивные изделия.

Применение золь-гель метода в практике получения порошков оксида титана описано в [13]. Гидроксид титана, полученный осаждением при 25°C гидроксидом аммония, может быть пептизирован в разбавленных азотной, соляной и трихлоруксусной кислотах. После испарения образуется гель, диспергируемый в воде. Пептизация происходит только при pH ниже 2,8 и не зависит от вида аниона. Период пептизации гидроксида при 22°C обратно пропорционален квадрату концентрации гидроксида. В результате центрифугирования и испарения при 22°C свежеприготовленного и непрокипяченного золя образуется недиспергируемый гель. Если золь выдержать в течение нескольких дней и затем испарить при 22°C , то образующийся гель может быть диспергирован в воде с образованием стабильного золя. При кипячении свежеприготовленные золи образуют диспергируемые гели. Можно использовать две группы методов гелеобразования. Во-первых, методы удаления воды с помощью распыления золя или концентрированного раствора в горячем керосине, с помощью сушки распылением или путем использования несмешивающегося гидрофильного растворителя. Во-вторых, с помощью нейтрализации пептизирующего аниона аммиаком или органическим основанием, например, гексаметилентетрамином.

В работе Ибрагима и Хеннике [14] описан синтез субмикронных порошков цирконата свинца с частицами размером до $0,4\text{ мкм}$ с помощью золь-гель процесса. В раствор нитратов свинца и циркония, взятых в стехиометрическом соотношении, в качестве полимеризующего агента вводится мочевины в количестве $0,2\text{ г}$ на 1 г смеси. Необходимая величина pH раствора достигается с помощью гидроксида аммония. Дегидратация гелей проводится с помощью изопропилового спирта в соотношении спирт:раствор, равном 7:1. Температура дегидратации 20°C .

Время осаждения 10 мин. Полученный порошок прокаливает 6 ч при 700 °С. Проведено исследование [14] характеристик керамики цирконата свинца, полученной изостатическим прессованием из порошков, синтезированных золь-гель методом, в сравнении с характеристиками керамики, полученной из смеси порошков оксидов свинца и циркония, и из порошков, полученных при разложении нитратов. Максимальная плотность прессовок наблюдается у образцов, приготовленных из смеси оксидов, а для спеченных образцов — у керамики, полученной из нитратных порошков. Наименьший размер зерна у керамики, полученной золь-гель методом.

Метод распылительного соосаждения

В [15] приведены результаты, полученные при распылении хлоридно-нитратного раствора циркония, титана и лантана в раствор аммиака. Образующиеся гидроксосоединения смеси катионов отфильтровывали от маточного раствора и осадок прокаливают 2 ч при 1100 °С. При концентрации аммиака в растворе-осадителе 14 мол/л высокодисперсные порошки оксида циркония-титана-лантана (ЦТЛ) образуются во всех случаях, когда суммарная концентрация ионов циркония, титана и лантана превышает 0,5 мол/л. При меньшей концентрации катионов образуется порошок оксидного соединения ЦТЛ, содержащий частицы с диаметром от 2 мкм до 60-70 мкм. При увеличении концентрации катионов количество частиц большого диаметра уменьшается.

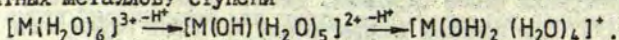
Изменение концентрации аммиака в растворе-осадителе при постоянной концентрации катионов в распыляемом растворе практически не сказывается на свойствах осадка гидроксосоединений и на дисперсном составе частиц порошка оксида ЦТЛ после их прокаливания. Некоторое отличие заключается лишь в том, что при более высокой концентрации аммиака на поверхности гидроксосоединений адсорбируется больше аммонийных солей и, соответственно, при термической обработке образуется большее количество их продуктов разложения. Частицы порошка во всех случаях имеют практически одинаковые размеры от 2 мкм до

10 мкм. Для получения тонкодисперсного и монофракционного порошка оксида ЦТЛ на распылительную камеру форсунки нужно подавать сжатый воздух под давлением ~2 атм. Давление воздуха над раствором в контейнере поддерживается в пределах 1,2-1,6 атм.

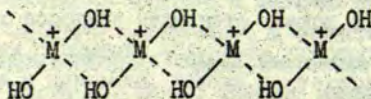
Гидроксополимерный метод

Гидроксополимерный метод получения порошков оксидов описан в работах [16-18]. Метод основан на выборе режима гидролиза с целью получения продукта гидролиза в виде связнодисперсной коллоидной системы, не расслаивающейся на осадок и маточный раствор как во времени, так и при его термообработке. При этом методе получения оксидных соединений металлов операции фильтрования и промывания отсутствуют, а образование спека оксидов, характерное для процесса термического разложения гидроксидов, предотвращается за счет диспергирующего действия газообразных продуктов: паров воды и солей аммония, выделяющихся при нагревании.

Образование полиядерных гидроксосоединений начинается в растворах при прохождении реакции гидролиза преимущественно по второй (и, частично, по третьей в случае ионов четырехвалентных металлов) ступени



Структурная формула цепочечного гидроксополимера, называемого по номенклатуре ИЮПАК "катена-ди-μ-гидроксометалл", выглядит следующим образом:



На молекулярную массу получающихся полимеров влияют вид катиона, анион соли и величина pH раствора. Молекулярная масса полимеров не растет беспределельно, однако при высоких концентрациях ионов металла в растворе наступает момент, когда

цепочечные ионы гидроксополимера вступают во взаимодействие друг с другом и образуется плотная масса, в которой отдельные гидроксополимеры как бы "сливаются" друг с другом. При образовании такого "сшитого" гидроксополимера даже элементы, не образующие гидроксополимеров или образующие малоустойчивые гидроксополимеры, встраиваются в структуру как равноправные партнеры.

Разработаны две модификации гидроксополимерного метода. Одностадийный гидроксополимерный (ГП) метод и двухстадийный пероксогидроксополимерный (ПП) метод.

Для получения порошка цирконата-титаната свинца-лантана (ЦТСЛ) в одну стадию требуется применение нитратных растворов. Нитраты циркония, лантана и свинца выпускаются промышленностью, а нитрат титана необходимо синтезировать непосредственно перед употреблением в связи с малой устойчивостью его растворов. Использование выпускаемого промышленностью тетрахлорида титана для одностадийного ГП-метода невозможно в связи с малой растворимостью хлорида свинца и его летучестью при температурах разложения гидроксополимера. Поэтому при использовании тетрахлорида титана порошок ЦТСЛ получают двухстадийным ПП-методом с введением свинца на второй стадии в оксидное соединение циркония-титана-лантана (ЦТЛ).

На первой стадии готовится гидроксополимер ЦТЛ, при прокаливании которого получается смешанный оксид ЦТЛ, а затем, на второй стадии процесса, производится активационный помол оксида ЦТЛ в растворе нитрата свинца и на поверхности порошка аммиачно-пероксидным раствором осаждается гидроксонитрат свинца. При последующей термической обработке образуется порошок ЦТСЛ.

Применение аммиачно-пероксидного раствора обусловлено тем, что в чистом аммиачном растворе на поверхности порошка ЦТЛ осаждается гидроксонитрат свинца $Pb_2(OH)_3NO_3$ в виде глобул, достигающих размеров до 10 мкм. Предотвращение глобуляции осадка возможно благодаря применению смеси раствора аммиака с раствором пероксида водорода в объемном отношении $NH_4OH:H_2O_2 = 1:0,8$. Наряду с гидроксонитратом свинца в этом случае образуется гидратированный оксид свинца (II, IV) состава $Pb_3O_4 \cdot xH_2O$. Содержание этого оксида в осадке увеличивает

ся с увеличением содержания пероксида водорода в осадителе, но не превышает 15 мол. %.

Рентгенофазовый анализ процессов, протекающих при термообработке осадка, содержащего порошок ЦТЛ и гидроксонитрат свинца (ПТЛ-шихта), показал, что синтез твердого раствора ЦТСЛ идет без промежуточных стадий. Реакция протекает так, как будто порошок ЦТЛ представляет собой оксид одного металла. Это обстоятельство открывает возможность управляемого синтеза порошков соединений со структурой перовскита с избирательным введением модифицирующих и компенсирующих добавок в подрешетки А и В перовскита ABO_3 [19].

ЛИТЕРАТУРА

1. Веневцев Ю.Н., Рез И.С., Стефанович С.Ю. Современное состояние и перспективы использования сегнетоэлектрических материалов // Сегнето- и пьезоматериалы и их применение: Материалы семинара. - М., 1978. - С.3-26.
2. Hiremath B.V., Kingon Angus J., Biggers James V. Reaction Sequence in the Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution. Role of Raw Materials // J.Amer.Ceram.Soc. - 1983. - Vol.66, N 11. - P.790-798.
3. Фрейдентфельд Э.М. Физико-химические основы процессов синтеза пьезокерамики // Неорганические стекла, покрытия и материалы. - Рига, 1981. - С.5-22.
4. Яновская М.И., Турова Л.Я., Туревская Е.П., Козлова Н.И., Новоселова А.В., Веневцев Ю.Н. Перспективы развития технологии сегнето-, пьезо- и других окисных материалов на основе алкоксидов металлов // Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов: Тез. докл. I Всесоюзной конференции (12-14 ноября 1981 г.). - М., 1981. - С.51.
5. Поляков А.А. Технология оксидных радиэлектронных материалов на основе рапылительных процессов // Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве. - М., 1981. - С.67-72.
6. Заявка 60-86025, МКИ С 01 325/02, С 04 В 35/48 (Япония).
7. Заявка 60-36331, МКИ С 01 325/02 (Япония).

8. Можаев А.П., Телегина Л.И., Третьяков Ю.Д., Голованский А.В. Криохимическая технология высокодисперсных солевых и оксидных порошков // Дисpersные порошки и материалы на их основе. - Киев, 1982. - С.57-62.

9. Henshaw W.F., Miller A., Leete T. Self Propagating High Temperature Synthesis of Ceramics in Vacuum // Ceram. Eng. and Sci.Proc. - 1983. - Vol.4, N 7-8. - P.634-645.

10. Somiya Shigeyuki. Hydrothermal Preparation and Sintering of Fine Ceramic Powders // Defect Prop.and Process: High-Techonol.Nonmetallic Mater.Symp., Boston, Nov.14-17, 1983. - New York, 1984. - P.255-271.

11. Коровин С.С., Сахаров В.В., Донскова Т.В., Молчанова В.С. Гетерофазный метод синтеза оксидных сегнето- и пьезоматериалов // Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов: Тез.докл. I Всесоюзной конференции, 12-14 ноября 1981 г. - М., 1981. - С.43-44.

12. А.с. 724475 СССР, Кл. С 04 В 35/00.

13. Woodhead J.L. Sol-gel Processes for Titania-Based Products // Sci.Ceram. - 1977. Vol.9. - P.29-37.

14. Ibrahim D.M., Hennicke H.W. Preparation of Lead Zirconate by a Sol-gel Method // Trans.J.Brit.Ceram.Soc., 1981. - Vol.80, N 1. - P.18-22.

15. Вигдорович В.Н., Волик Н.Н., Пожарский Б.Г. Синтез порошков ЦТСЛ распылительным осаждением в аммиак // II Межведомственный семинар-выставка "Получение, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики". Рига, 1985. - С.23.

16. Пожарский Б.Г., Цейтлин П.А., Гурова Л.И. Выбор исходных соединений алюминия и титана для синтеза мелкодисперсных порошков оксидов алюминия и титана // Электронная техника: Науч.-техн.сб. Материалы. - 1970. - Вып.5. - С.105.

17. Белов В.В., Пожарский Б.Г. Применение гидроксополимеров для получения сложных окисных соединений // Сб.научн. трудов по проблемам микроэлектроники. - М., 1976. - Вып.28. С.150-155.

18. Белов В.В., Вигдорович В.Н., Дербенёва Т.А., Пожарский Б.Г., Цейтлин П.А. Гидроксополимерный метод получения порошков оксидов // Изв.АН СССР. Неорган.материалы. - 1985. - Т.21, № 2. - С.291.

19. Вигдорович В.Н., Дербенёва Т.А., Пожарский А.Б., Пожарский Б.Г., Цейтлин П.А. Управляемый синтез оксидов со структурой перовскита // II Межведомственный семинар-выставка "Получение, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики". - Рига, 1985. - С.19.

Статья поступила 5 ноября 1986 года.

З а к л ю ч е н и е

Результаты научных исследований, содержащиеся в статьях настоящего сборника, представляют интерес для ученых и разработчиков твердотельных устройств на основе поликристаллических сегнетоэлектрических материалов. Весьма закономерной является взаимосвязь затронутых проблем различного характера - химия получения исходных компонентов и образования конечного соединения при синтезе материалов, методы их анализа, исследование физических свойств материалов с различной степенью разупорядочения и дефектности, с указанием перспективных направлений их использования и ожидаемые параметры и условия применения устройств на их основе.

Исследование особенностей поляризации в сегнетоэлектриках типа ABO_3 , изучение процесса индуцирования полярной фазы путем внешнего воздействия в материалах с различной степенью разупорядочения способствует развитию ^{исследования} природы размытого фазового перехода. Одновременно можно отметить возможность целенаправленного использования некоторых особенностей процесса поляризации, наблюдаемых в указанных материалах, для разработки микрокриогенных устройств и модуляторов света. Исследования сегнетокерамики с искусственно наведенными дефектами путем легирования, термообработки или облучения дают информацию о структуре и предельной радиационной стойкости такой керамики.

В связи с тем, что возрастает значимость лазерной техники, особый интерес представляют результаты исследования оптических и нелинейно-оптических свойств сегнетоэлектриков. К таким относятся электрооптический упругооптический эффект и эффекты, вызванные электрическим полем световой волны большой интенсивности. Результаты изучения указанных эффектов в прозрачной сегнетокерамике позволяют создать приборы для управления лазерным излучением как в видимой, так и в инфракрасной области спектра. Разработанные к настоящему времени устройства проходят испытания и в будущем успешно могут быть применены в народном хозяйстве.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
КЛОТИНШ Э.Э. Дифракция монохроматической электромагнитной волны на сфере с квадратичной нелинейностью.....	5
ЗВИРГЗДС Ю.А. Анггармонизм тепловых колебаний ионов в перовскитах BaTiO_3 и SrPbCl_3	18
ДИМЗА В.И., АРНДТ Х., СПРОГИС А.А., СПУЛЕ А.Я., ЛИВИНЫШ М.Я. Исследование спектров оптического поглощения керамики ЦТСЛ, обработанной в восстановительных средах или легированием.....	45
РУБУЛИС А.Н., ГРИНВАЛД Г.Ж., ШТЕРНБЕРГ А.Р., ДИЦЦУН С.С., УЛМАНИС У.У., ИЛЬИН У.Ю. Отжиг радиационных дефектов в прозрачной сегнетокерамике ЦТСЛ.....	66
БИРКС Э.Х., БОРМАН К.Я., ДАМБЕКАЛНЕ М.Я., ШЕВАНОВ Л.А. Электрокалорический эффект и характер фазового перехода в твердых растворах на основе $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ и $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$	73
ОЗОЛИНЫШ М.П., ШЕВАНОВ Л.А., ЖЕЛЕЗНИ В., КАМБА С., ПЕТЦЕЛТ Я., ХЛИДЕК П. Инфракрасные спектры отражения сегнетокерамики $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ и $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$	89
ОЗОЛИНЫШ М.П., АРНДТ Х., ГРАУ Р. Особенности фазового перехода в сегнетокерамике ЦТСЛ под воздействием электрического поля и одноосного механического напряжения..	95
КНИТЕ М.Э. Исследования оптических и электрооптических свойств сегнетокерамики ЦТСЛ в инфракрасном диапазоне излучения.....	108
ШЛАУДЕ А.В. Особенности доменной структуры электрооптической сегнетокерамики ЦТСЛ и СНС.....	130
БОРМАН К.Я., БУРАК Я.В., ПЕРРО И.Т., КУНДЗИНЫШ М.А., ЛЫСЕЙКО И.Т. Получение и физические свойства монокристаллов тетрабората лития.....	140
ПОПОВА И.Л., ЮРКА Ю.А. Активационный метод определения макрокомпонент сегнетокерамических материалов путем применения быстрых нейтронов с энергией 14,5 МэВ.....	154
ПОЖАРСКИЙ Б.Г., ПОЖАРСКИЙ А.Б. Получение порошков оксидных соединений.....	162
Заключение.....	178

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ФИЗИКИ И ХИМИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Сборник научных трудов

Рецензенты: Ю.Экманис, зам.директора по научной работе ФЭИ АН ЛатвССР, д-р физ.-мат.наук;

Э.Шилтерс, зав.кафедрой экспериментальной физики ЛГУ им. П.Стучки, доцент, канд.физ.-мат.наук.

Редакторы: М.Сзолиньш, Т.Фадеева
Технический редактор М.Дреймане
Корректор В.Полмане

Подписано к печати 02.12.87 ЯТ 05433 Ф/6 60х84/16.
Бумага № I. II,5 физ.печ.л.10,7 усл.печ.л. 8,5 уч.-изд.л.
Тираж 500 экз. Зак. № 1590 Цена 1 р. 40 к.

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
226098 Рига, 6. Райниса, 19
Отпечатано в типографии, 226050 Рига, ул.Вейденбаума, 3
Латвийский государственный университет им. П.Стучки

80552

LU bibliotēka



958008489

